ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

33. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR
PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

DREIUNDDREISSIGSTER BAND

Mit 256 Textfiguren

(Ausgegeben Juli — September 1925)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1925

Unveränderter Nachdruck 1971
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Seite

L. Holborn und J. Otto, Über die Isothermen einiger Gase zwischen $+400^0$ und -183^0. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) (Eingegangen am 28. Mai 1925) 1

H. Zocher und F. Reinicke, Über die Entstehung des Glanzeindruckes. Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 29. Mai 1925) 12

G. Maneff, Über die Einwände von A. H. Bucherer und die Bemerkungen von K. Popoff zu meiner Arbeit: Die Gravitation und das Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung. (Eingegangen am 29. Mai 1925) 28

Gustav Mie, Bremsstrahlung und Comptonsche Streustrahlung. (Eingegangen am 6. Juni 1925) 33

H. Schüler und K. L. Wolf, Über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum. Mitteilung aus dem Laboratorium der Einstein-Stiftung. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1925) 42

Satyendra Ray, Das erdelektrische Feld und sein vertikales Potentialgefälle. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 28. April 1925) 48

N. Seljakow, L. Strutinski und A. Krasnikow, Zur Frage nach der Struktur des Glases. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 12. Mai 1925) 53

Rudolf Suhrmann, Rote Grenze und Austrittsarbeit lichtelektrischer Elektronen. (Habilitationsschrift.) Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1925) 63

Kurt Heegner, Über Systeme mit gestörter Superposition. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1925) 85

W. Steubing, Elektromagnetische Empfindlichkeit des Jodatoms (Intensitätsänderungen im Linienspektrum). Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1925) 113

Kornel Lanczos, Stationäre Elektronenbahnen und die Methode der Eigenfunktionen. (Eingegangen am 20. Mai 1925) 128

A. Kratzer und Elis. Sudholt, Die Gesetzmäßigkeiten im Resonanzspektrum des Joddampfes und die Bestimmung des Trägheitsmoments. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 22. Mai 1925) 144

Hans Thirring, Bemerkung zur Arbeit Herrn Tomascheks über die Aberration. (Eingegangen am 25. Mai 1925) 153

W. L. Lewschin, Über die Schwingungen der unsymmetrischen Membranen. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1925) 155

G. H. Dieke, Über die Intensitäten in den Bandenspektren. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1925) 161

Luise Lange, Über den Zusammenhang zwischen dem dielektrischen Verhalten und den molekularen Assoziationen einiger Flüssigkeiten. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1925) 169

H. Schulz, Kalkspatlinsen als Polarisatoren. (Mitteilung a. d. opt. Anstalt C. P. Goerz, Zehlendorf.) (Eingegangen am 13. Juni 1925) 183

Richard Becker, Elastische Nachwirkung und Plastizität. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1925) 185

Seite

L. Kordysch, Die Epstein-Sommerfeldsche Quantenregel. (Eingegangen am 14. Mai 1925) 214

Erich Koernicke, Bestimmung der Dissoziationswärme von Quecksilbermolekülen aus den Bandenspektren des Quecksilberdampfes. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 24. Mai 1925) 219

Satyendra Ray, Über den Mechanismus der lichtelektrischen Wirkung. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 2. Juni 1925) 231

Robert Döpel, Über den selektiven Photoeffekt am Strontium. Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1925) 237

E. Fermi und F. Rasetti, Über den Einfluß eines wechselnden magnetischen Feldes auf die Polarisation der Resonanzstrahlung. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1925) 246

Z. Gyulai, Zum Absorptionsvorgang in lichtelektrisch leitenden NaCl-Kristallen. Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juni 1925) . . . 251

R. de L. Kronig, Über die Intensität der Mehrfachlinien und ihrer Zeemankomponenten. II. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 2. Juni 1925) 261

Wilhelm Anderson, Die physikalische Natur der Sonnenkorona. I. (Eingegangen am 9. Juni 1925) 273

Gustav Lübeck, Über den Stoß zwischen zwei mit konstanten Geschwindigkeiten geradlinig bewegten Körpern. (Eingegangen am 15. Juni 1925) 302

A. M. Titow, Die Reflexion des Lichtes an einem bewegten Spiegel nach der klassischen Elektrodynamik und nach der speziellen Relativitätstheorie. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 29. September 1924) 306

J. Estermann, Über den Einfluß der Strahldichte sowie der geometrischen Dimensionen auf die Bildung von Niederschlägen durch Molekularstrahlen. (Vorläufige Mitteilung.) Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1925) 320

J. Flügge und W. Ewald, Beitrag zur photographischen Photometrierung verschiedenfarbiger Lichtquellen. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juni 1925) 325

W. Ewald, Über die visuelle Vergleichung der Intensitäten verschiedenfarbiger Lichtquellen. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 24. Juni 1925) 333

E. Giebe und A. Scheibe, Sichtbarmachung von hochfrequenten Longitudinalschwingungen piezoelektrischer Kristallstäbe. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juni 1925) 335

F. Hund, Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1925) 345

W. Flechsig, Zur Kenntnis des lichtelektrischen Primärstromes in Kristallen. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juni 1925) 372

Hans Kleine, Widerstandsänderungen eines Platin- und eines Eisendrahtes im Hochvakuum in Abhängigkeit von der Gasbeladung. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 18. April 1925) 391

W. Kuhn, Über die Gesamtstärke der von einem Zustande ausgehenden Absorptionslinien. (Eingegangen am 14. Mai 1925) 408

O. Haase und E. Schmid, Über den Gleitwiderstand von Metallkristallen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Mai 1925) 413

M. Polanyi und E. Wigner, Bildung und Zerfall von Molekülen. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.) (Eingegangen am 27. Juni 1925) 429

Seite

Boris Iliin, Elektrische Theorie der Adsorption. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Mai 1925) 435

M. Leontowicz, Über ein Gleichgewichtsprinzip von G. N. Lewis. (Eingegangen am 22. Juni 1925) 470

H. Salinger, Über die Lichtstrahlung im sphärischen Raum. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 26. Juni 1925) 475

Hans Cassel, Zur Theorie der metallischen Leitung. (Eingegangen am 27. Juni 1925) 477

M. Born und P. Jordan, Zur Quantentheorie aperiodischer Vorgänge. (Eingegangen am 11. Juni 1925) 479

P. Jordan, Zur Quantentheorie aperiodischer Vorgänge. II. Bemerkung über die Integration der Störungsgleichungen. (Eingegangen am 11. Juni 1925) 506

W. F. Meggers, Multipletts im Spektrum des ionisierten Vanadiums. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 9. Juni 1925) 509

H. Dember, Über eine Beeinflussung der lichtelektrischen Elektronenemission durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1925) 529

Willy Merté, Über die Kaustik axialer Dingpunkte. Mit elf Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juni 1925) 533

Erik Bäcklin, Das $k\alpha_{1,2}$-Dublett der leichteren Elemente und die Abhängigkeit der Röntgenspektren von der chemischen Bindung. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1925) 547

Wilhelm Westphal, Das Gleichgewicht zwischen Strahlung und Materie. (Eingegangen am 3. Juli 1925) 557

P. Jordan, Bemerkungen zur Theorie der Atomstruktur. (Eingegangen am 8. Juli 1925) 563

A. Landé, Lichtquanten und Kohärenz. (Eingegangen am 19. Juni 1925) 571

E. Back, Regelwidrige Zeemaneffekte von Multipletts I. Stufe. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1925) 579

N. Seljakow und A. Krasnikow, Ein neues K_{β_1}-Dublett der Elemente Mn und Cr. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1925) 601

N. v. Raschevsky, Der Thermioneneffekt vom Standpunkte der Phasenregel. (Eingegangen am 16. Juni 1925) 606

Adolf Smekal, Zwei Beiträge zur Bose-Einsteinschen Statistik. (Eingegangen am 3. Juli 1925) 613

F. Fischer, Zur Stromverdrängung in zylindrischen Leitern. (Eingegangen am 9. Juli 1925) 623

Hans Reichenbach, Planetenuhr und Einsteinsche Gleichzeitigkeit. (Eingegangen am 10. Juli 1925) 628

Aurel Wintner, Störungstheorie und Perihelformel. (Eingegangen am 26. Juni 1925) 635

Satyendra Ray, Bemerkung zu dem Reevesschen Versuch. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 28. April 1925) 643

Gustav Heckmann, Bemerkung zur Gittertheorie der Piezoelektrizität. (Eingegangen am 27. Juni 1925) 646

N. Seljakow, Berichtigung zur Arbeit von N. Seljakow, „Eine röntgenographische Methode zur Messung der absoluten Dimensionen einzelner Kristalle in Körpern von feinkristallinischem Bau". (Eingegangen am 16. Juni 1925) 648

P. Jordan, Über das thermische Gleichgewicht zwischen Quantenatomen und Hohlraumstrahlung. (Eingegangen am 8. Juli 1925) 649

Seite

F. W. Oudt, Messung der Intensitätsverhältnisse von Dubletten von Alkalimetallen in der Hauptserie. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 20. Juli 1925) 656

T. Bouma, Intensitätsverhältnisse einiger Interkombinationslinien. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 20. Juli 1925) 658

R. K. Chaturvedi, Über eine ernstliche Schwierigkeit in der Bestimmung der Zahl der vom Bohrschen Atom ausgestrahlten Schwingungen. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 8. Juni 1925) 660

Theodor Steinebach, Über die Bestimmung der Elastizitäts- und Torsionskoeffizienten von Steinsalz und Sylvin bei tiefen Temperaturen. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1925) 664

H. Mark und S. Tolksdorf, Über das Beugungsvermögen der Atome für Röntgenstrahlen. (Eingegangen am 23. März 1925) 681

H. Mark und L. Szilard, Ein einfacher Versuch zur Auffindung eines selektiven Effektes bei der Zerstreuung von Röntgenstrahlen. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 23. Juni 1925) 688

M. Polanyi und G. Sachs, Über elastische Hysteresis und innere Spannungen in gebogenen Steinsalzkristallen. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.) Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1925) 692

K. Schaposchnikow, Über Zusammenstöße von Lichtquanten. (Eingegangen am 4. Juli 1925) 706

K. Schaposchnikow, Zur Rotverschiebung der Spektrallinien. Bemerkung zur Arbeit von G. Maneff: „Die Gravitation und das Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung". (Eingegangen am 4. Juli 1925) 710

Guido Beck, Zur Theorie binärer Gravitationsfelder. (Eingegangen am 11. Juli 1925) 713

Lothar Nordheim, Zur Frage der Polarisation des Streu- und Fluoreszenzlichtes. (Eingegangen am 17. Juli 1925) 729

Otto Friedr. Bollnow, Zur Gittertheorie der Kristalle des Titanoxyds, Rutil und Anatas. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juli 1925) 741

E. Giebe und A. Scheibe, Eine einfache Methode zum qualitativen Nachweis der Piezoelektrizität von Kristallen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) (Eingegangen am 18. Juli 1925) . . 760

A. P. Weber, Über die Nichtexistenz der Clark-Duaneschen Sekundärspektren bei Verwendung fehlerloser Kristalle. (Mitteilung aus dem Physik. Institut d. Techn. Hochschule Aachen.) Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1925) 767

Arne Westgren und Gösta Phragmén, Zum Kristallbau des Mangans. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1925) 777

A. Gyemant, Durchschlagsmechanismus feuchter Isolierflüssigkeiten. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1925) 789

Fritz Weigert und Gerhard Käppler, Über polarisiertes Fluoreszenzlicht in Farbstofflösungen. (Zu den Arbeiten von S. J. Wawilow und W. L. Lewschin.) (Eingegangen am 24. Juli 1925) 801

H. Hönl und F. London, Über die Intensitäten der Bandenlinien. (Eingegangen am 24. Juli 1925) 803

A. Güntherschulze, Versuch einer Theorie der Erscheinungen an der Kathode der Glimmentladung. Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juli 1925) 810

Seite

W. J. Beekman und F. W Oudt, Methode zur Bestimmung des Reflexionsvermögens der Metalle als Funktion von Wellenlänge und Temperatur. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juli 1925) 831

W. C. van Geel, Intensitäten der Zeemankomponenten der Mehrfachlinien. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juli 1925) 836

Albrecht Unsöld, Über die Abschirmungsdubletts der Bowen-Millikanschen Ultraviolettspektren. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1925) 843

Gregor Wentzel, Zum Problem der relativistischen Feinstruktur. (Eingegangen am 11. Juli 1925) 849

F. Hund, Atomtheoretische Deutung des Magnetismus der seltenen Erden. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1925) 855

G. P. Woronkoff und G. I. Pokrowski, Über die Depolarisation des Lichtes bei diffuser Reflexion. Mit neun Abbild. (Eingegangen am 14. Juli 1925) 860

C. V. Raman, Die Zerstreuung des Lichtes durch dielektrische Kugeln. (Eingegangen am 16. Juni 1925) 870

Hermann Senftleben, Über einige Eigenschaften des atomaren Wasserstoffs. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 6. Juli 1925) 871

W. Heisenberg, Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen. (Eingegangen am 29. Juli 1925) 879

H. Sirk, Die Druckabhängigkeit der atomaren Schwingungsfrequenzen bei elementaren Festkörpern. (Eingegangen am 29. Juli 1925) 894

Osvald Lundquist, Über die $K\beta$-Linien in den Röntgenemissionsspektra der Elemente Phosphor und Kalium. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 30. Juli 1925) 901

Ernst Reichenbächer, Die mechanischen Gleichungen im elektromagnetischen Felde. (Eingegangen am 27. Juli 1925) 916

T. Ehrenfest-Afanassjewa, Zur Axiomatisierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1925) 933

Franz Simon, Über die Nullpunktsentropie kondensierter Gase. (Eingegangen am 7. August 1925) 946

Autorenregister 948

Über die Isothermen einiger Gase zwischen + 400° und − 183°.

Von **L. Holborn** und **J. Otto** in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Eingegangen am 28. Mai 1925.)

Im Zusammenhang mit neuen Isothermenmessungen an Wasserstoff und Neon wird eine Übersicht gegeben über die bisher bestimmten pv-Werte dieser Gase, sowie des Heliums, des Stickstoffs, der Luft, des Argons und des Sauerstoffs im Bereiche von + 400° bis − 183° bei Drucken bis 100 Atm.

Die Messung von Isothermen bei tiefen Temperaturen, über die früher[1]) berichtet worden ist, wurde mit Wasserstoff und Neon fortgesetzt. Für die Beobachtungen bis 100 Atm. diente dieselbe Versuchsanordnung; als Hochdruckgefäß kam der eiserne Zylinder von 51,043 cm³ Inhalt zur Verwendung. Auf die Reinigung der Gase wurde große Sorgfalt verwandt: der Wasserstoff wurde durch Elektrolyse hergestellt und über Platinasbest geleitet, der in einem elektrischen Ofen erhitzt wurde. Das Neon verdanken wir Herrn Dr. Meissner. Er hatte ein Neon-Helium-Gemisch unter − 260° abgekühlt und das Helium von dem festen Neon abgepumpt. Wir haben das Gas noch über abgekühlte Holzkohle und über erhitztes Kupferoxyd geleitet, um die letzten Spuren von Luft und von Wasserstoff zu entfernen. Wie Wägungen mit einem $^3/_4$-Liter-Kolben ergaben, enthielt das Neon nicht mehr als 0,1 Proz. Helium.

In Tabelle 1 sind die Beobachtungen mit Wasserstoff aufgeführt, die sich auf die Temperaturen − 50°, − 100°, − 150° und − 183° beziehen. t_h bedeutet die Temperatur des Hochdruckgefäßes vor dem Entspannen, V_h das Volumen, welches das komprimierte Gas bei den vollen Gradwerten − 50° ... einnähme, wenn das kleine, auf Zimmertemperatur befindliche schädliche Volumen V_h' eingerechnet wird; P_u bezeichnet den Druck des entspannten Gases, dessen Hauptvolumen V_u sich auf der Temperatur t_u eines Wasserbades und dessen Teile V_u' und V_u'' sich auf der Temperatur t_h und der des Zimmers befanden. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse für Neon. Da die Isothermen dieses Gases früher[2]) bei Temperaturen oberhalb 0° mit einem Neon-Helium-Gemisch gemessen

[1]) L. Holborn und J. Otto, ZS. f. Phys. **30**, 320, 1924.

[2]) Dieselben, ebenda **23**, 77, 1924.

Tabelle 1. Wasserstoff.

Versuch Nr.	t_h Grad	P_h mm Hg	V_h ml	V_h' ml	t_u Grad	P_u mm Hg	V_u ml	V_u' ml	V_u'' ml	$pv = P_hV_h/P_uV_u$ beob.	beob.—ber.
6	— $50{,}07_0$	16 240,0	51,198	0,218	17,21	700,351	1 433,74	62,38	78,49	0,828 04	— 0,000 03
7	— $50{,}07_0$	17 754,3	51,198	0,218	17,22	764,850	1 433,72	62,39	78,55	0,828 93	— 0,000 26
4	— $49{,}99_2$	40 005,4	51,180	0,218	17,36	621,079	3 896,17	62,34	78,48	0,846 12	+ 0,000 03
2	— $49{,}99_3$	40 364,2	51,180	0,218	17,20	626,060	3 898,20	62,37	78,45	0,846 48	+ 0,000 11
5	— $49{,}95_8$	56 166,1	51,174	0,219	17,14	655,704	5 103,97	61,64	78,49	0,858 83	— 0,000 06
3	— $50{,}04_2$	56 229,3	51,192	0,219	17,32	656,597	5 101,68	62,47	78,43	0,859 32	+ 0,000 38
1	— $49{,}92_2$	74 850,1	51,166	0,219	17,06	684,725	6 399,19	62,36	78,48	0,874 04	— 0,000 22
17	— $100{,}00_7$	20 542,0	51,065	0,169	17,12	619,672	2 624,27	80,28	78,59	0,645 05	— 0,000 08
9	— $100{,}00_2$	37 586,6	51,064	0,170	17,21	747,401	3 915,82	80,27	78,58	0,655 80	— 0,000 02
16	— $100{,}01_1$	55 625,0	51,065	0,170	17,11	662,591	6 416,26	80,27	78,57	0,668 14	+ 0,000 03
8	— $99{,}99_8$	75 146,0	51,063	0,171	17,18	681,884	8 244,02	80,28	78,49	0,682 59	+ 0,000 04
15	— $149{,}99_8$	18 742,1	50,951	0,119	17,21	790,456	2 655,59	112,71	78,51	0,454 92	— 0,000 11
13	— $149{,}99_5$	19 184,0	50,950	0,119	17,22	808,729	2 655,63	112,82	78,55	0,455 11	— 0,000 06
11	— $149{,}98_4$	37 028,1	50,945	0,119	17,22	792,632	5 153,33	112,67	78,58	0,461 82	+ 0,000 09
10	— $150{,}01_7$	56 191,9	50,960	0,120	17,19	733,863	8 276,27	112,93	78,51	0,471 47	+ 0,000 23
14	— $149{,}98_4$	57 005,0	50,946	0,120	17,18	743,621	8 276,38	112,80	78,49	0,471 88	+ 0,000 17
12	— $149{,}95_7$	75 115,3	50,936	0,121	17,20	737,585	10 739,96	112,56	78,51	0,482 99	— 0,000 15
19	— 183,09	18 877,9	50,934	0,086	16,11	736,435	4 003,69	153,64	78,86	0,326 11	+ 0,000 01
21	— 182,95	19 926,0	50,848	0,086	15,99	775,933	4 005,05	153,29	79,13	0,326 03	+ 0,000 01
18	— 183,08	36 859,8	50,929	0,085	16,07	878,125	6 541,91	153,54	109,43	0,326 78	— 0,000 09
23	— 182,85	38 357,3	50,791	0,085	15,92	712,980	8 352,27	153,24	78,88	0,327 15	+ 0,000 03
22	— 182,71	53 916,5	50,705	0,085	15,85	761,131	10 829,58	153,20	78,86	0,331 66	+ 0,000 12
20	— 183,00	57 077,9	50,881	0,085	16,01	806,198	10 824,37	153,71	79,10	0,332 80	— 0,000 03

Tabelle 2. Neon.

Versuch Nr.	t_h Grad	P_h mm Hg	V_h ml	V'_h ml	t_u Grad	P_u mm Hg	V_u ml	V'_u ml	V''_u ml	$pv = P_h V_h / P_u V_u$ beob.	beob.—ber.
59	399,83	20 617,6	112,954	0,643	16,34	661,378	1420,47	45,57	78,18	2,478 89	— 0,000 34
61	400,02	38 477,8	112,921	0,641	16,73	672,169	2592,17	45,58	78,06	2,493 69	+ 0,000 07
62	400,21	55 655,9	112,888	0,639	16,86	644,893	3885,26	45,59	78,06	2,508 02	+ 0,000 55
60	399,92	56 928,1	112,934	0,638	16,62	659,069	3888,38	45,59	78,13	2,508 72	+ 0,000 23
58	399,78	74 637,5	112,953	0,635	16,24	654,856	5102,85	45,58	78,24	2 522 88	+ 0,000 10
53	300,17	20 024,1	112,306	0,556	16,93	746,679	1425,63	53,29	78,28	2,112 59	— 0,000 39
57	300,04	20 438,6	112,332	0,557	17,30	762,887	1423,86	53,27	78,19	2,113 62	+ 0,000 31
55	300,08	37 862,0	112,319	0,552	17,12	769,961	2596,60	53,27	78,22	2,127 08	— 0,000 31
51	299,57	37 987,7	112,423	0,557	16,62	771,852	2600,67	53,29	78,05	2,127 55	+ 0,000 06
52	300,22	55 922,0	112,293	0,553	16,87	753,215	3892,77	53,24	78,28	2,141 70	— 0,000 28
54	300,00	74 850,7	112,336	0,552	17,05	764,666	5096,55	53,31	78,27	2,157 58	+ 0,000 20
56	299,94	75 230,7	112,344	0,549	17,26	769,169	5092,91	53,30	78,21	2,157 53	— 0,000 06
42	$200{,}04_2$	17 053.9	111,772	0,470	16,14	758,882	1440,18	64,33	78,37	1,744 08	— 0,000 07
46	$200{,}18_2$	17 956,9	111,740	0,471	16,39	799,072	1439,13	64,34	78,46	1,744 83	— 0,000 02
41	$199{,}83_4$	38 361,3	111,819	0,468	16,07	622,336	3914,56	64,30	78,37	1,760 76	— 0,000 09
44	$200{,}01_7$	38 738,4	111,777	0,469	16,36	628,616	3910,81	64,27	78,43	1,761 34	+ 0,000 19
48	$199{,}96_0$	56 147,4	111,789	0,468	16,49	690,854	5117,44	64,38	78,46	1,775 37	+ 0,000 34
47	$200{,}04_3$	56 286,5	111,770	0,468	16,40	692,277	5118,93	64,35	78,44	1,775 29	+ 0,000 14
43	$199{,}82_3$	74 554,1	111,818	0,465	16,28	725,841	6417,53	64,34	78,43	1,789 67	— 0,000 25
45	$199{,}85_3$	75 351,0	111,811	0,465	16,33	733,304	6416,41	64,34	78,42	1,790 59	+ 0,000 02
36	$100{,}19_6$	29 746,5	51,562	0,361	16,22	782,846	1413,28	37,49	78,65	1,386 31	— 0,000 22
37	$100{,}16_4$	29 750,6	51,566	0,361	16,40	783,158	1412,55	37,49	78,70	1 386 77	+ 0,000 23
35	$100{,}19_8$	55 828,6	51,561	0,361	16,15	790,482	2589,40	37,48	78,65	1,406 33	0,000 00
40	$100{,}18_4$	56 228,4	51,563	0,361	16,67	797,190	2584,90	37,49	78,54	1,406 98	+ 0,000 34
38	$100{,}19_9$	74 951,4	51,560	0,360	16,47	700,262	3882,45	37,49	78,49	1,421 43	— 0,000 03
39	$100{,}23_4$	75 312,2	51,556	0,360	16,62	703,733	3880,62	37,48	78,57	1,421 79	+ 0,000 02
50	0	18 935,1	110,757	0,277	16,31	769,310	2695,15	110,48	78,77	1,011 47	— 0,000 08
64	0	19 440,4	110,757	0,277	17,15	791,710	2687,87	110,48	78,73	1,011 82	+ 0,000 10
28	0	19 496,6	51,310	0,267	16,30	708,174	1396,02	51,04	48,12	1,011 88	+ 0,000 08
25	0	20 325,9	51,310	0,267	15,84	737,049	1398,08	51,04	48,14	1,012 10	— 0,000 19
63	0	37 683,9	110,757	0,277	17,14	791,147	5152,60	110,48	78,74	1,023 87	+ 0,000 23
1	0	38 073,0	51,311	0,268	14,86	730,441	2613,12	51,04	77,76	1,023 49	— 0,000 41

Tabelle 2. Neon. (Fortsetzung.)

Versuch Nr.	t_h Grad	P_h mm Hg	V_h ml	V'_h ml	t_u Grad	P_u mm Hg	V_u ml	V'_u ml	V''_u ml	$pv = P_h V_h / P_u V_u$ beob.	beob.−ber.
49	0	38 485,2	110,757	0,277	16,27	805,420	5 167,36	110,48	78,75	1,024 17	− 0,000 01
2	0	38 897,6	51,311	0,268	14,95	745,911	2 612,38	51,04	77,79	1,024 26	− 0,000 19
27	0	55 903,9	51,311	0,268	16,26	710,416	3 897,71	51,04	77,46	1,035 93	+ 0,000 05
23	0	56 624,2	51,311	0,268	15,51	717,415	3 907,60	51,04	77,66	1,036 41	+ 0,000 04
26	0	75 088,0	51,311	0,268	16,08	718,700	5 110,12	51,04	77,50	1,049 06	− 0,000 06
24	0	75 285,9	51,311	0,268	15,78	719,784	5 115,22	51,04	77,46	1,049 20	− 0,000 05
8	− $49{,}95_1$	16 800,5	51,171	0,218	16,47	740,479	1 406,44	62,31	48,03	0,825 49	− 0,000 14
10	− $49{,}99_3$	18 112,2	51,180	0,218	16,60	798,017	1 405,96	62,36	48,12	0,826 20	− 0,000 16
3	− $49{,}95_3$	37 478,0	51,171	0,218	16,12	585,650	3 911,05	62,30	77,45	0,837 28	− 0,000 10
4	− $50{,}04_4$	38 811,1	51,191	0,218	16,21	606,193	3 909,95	62,37	77,47	0,838 24	+ 0,000 09
7	− $49{,}88_3$	56 317,8	51,156	0,218	16,43	663,705	5 115,44	62,35	77,32	0,848 56	+ 0,000 02
9	− $50{,}02_6$	56 878,4	51,188	0,218	16,53	670,722	5 113,91	62,51	77,34	0,848 83	− 0,000 06
20	− $50{,}01_9$	75 347,2	51,188	0,220	15,99	698,097	6 421,30	62,59	77,59	0,860 39	+ 0,000 16
12	− $99{,}98_7$	18 984,3	51,058	0,169	16,56	575,739	2 627,85	80,24	77,43	0,640 67	− 0,000 39
18	− $99{,}96_2$	20 217,1	51,051	0,169	16,27	611,862	2 630,34	80,24	77,52	0,641 29	− 0,000 27
5	− $100{,}06_6$	38 238,2	51,081	0,169	16,27	766,001	3 926,91	80,48	77,45	0,649 35	+ 0,000 06
6	− $100{,}04_1$	39 333,0	51,074	0,169	16,33	787,369	3 925,83	80,27	77,40	0,649 90	+ 0,000 12
11	− $99{,}99_3$	55 901,3	51,060	0,169	16,52	675,557	6 427,63	80,37	77,43	0,657 34	− 0,000 06
17	− $100{,}07_0$	56 180,4	51,083	0,170	16,22	678,509	6 434,17	80,35	77,54	0,657 37	− 0,000 17
21	− $99{,}97_2$	75 196,5	51,055	0,170	16,03	695,353	8 274,98	80,40	77,54	0,667 21	+ 0,000 33
14	− $149{,}95_1$	18 276,7	50,932	0,119	16,56	774,942	2 659,95	112,64	77,49	0,451 59	+ 0,000 03
16	− $150{,}00_1$	18 753,8	50,952	0,119	16,43	795,008	2 661,06	112,65	77,50	0,451 67	+ 0,000 07
13	− $150{,}02_4$	37 974,9	50,961	0,118	16,52	825,049	5 163,74	112,48	77,43	0,454 25	− 0,000 04
15	− $149{,}94_0$	55 115,1	50,926	0,118	16,38	738,541	8 297,18	112,48	77,53	0,458 04	− 0,000 11
19	− $149{,}99_4$	56 304,9	50,949	0,118	16,02	753,133	8 307,37	112,64	77,56	0,458 51	+ 0,000 04
22	− $149{,}94_7$	74 196,6	50,928	0,118	16,00	755,711	10 781,92	112,34	77,55	0,463 76	− 0,000 33
29	− 182,68	14 984,8	50,986	0,086	15,97	867,548	2 706,32	152,82	78,78	0,325 41	− 0,000 04
31	− 182,32	14 995,3	50,776	0,086	16,16	853,767	2 738,40	152,48	78,87	0,325 67	+ 0,000 22
33	− 182,51	37 862,9	50,882	0,083	16,23	723,724	8 343,01	152,90	78,78	0,319 07	− 0,000 10
32	− 182,62	38 109,8	50,950	0,083	16,16	729,553	8 345,04	152,99	78,73	0,318 93	− 0,000 20
30	− 182,68	55 438,8	50,989	0,082	16,12	824,754	10 818,92	152,83	78,78	0,316 80	− 0,000 31
34	− 182,38	55 842,2	50,800	0,082	16,23	826,887	10 814,59	152,49	78,76	0,317 23	+ 0,000 14

Tabelle 3. $pv = A + Bp + Cp^2 + Dp^4 + Ep^6$.

	t	A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^6$	$D \cdot 10^9$
He	+ 400°	2,462 44	0,594 51	—	—
	300	2,096 65	0,616 00	—	—
	200	1,730 91	0,639 33	—	—
	100	1,365 18	0,668 04	—	—
	50	1,182 23	0,688 87	—	—
	0	0,999 30	0,695 43	—	—
	— 50	0,816 42	0,700 00	0,163	—
	— 100	0,633 52	0,699 00	0,285	—
	— 150	0,450 62	0,670 00	0,449	—
	— 183	0,329 92	0,613 00	1,000	—
H_2	+ 200	1,730 66	0,921 68	—	—
	100	1,365 06	0,914 00	—	—
	50	1,182 12	0,890 00	—	—
	0	0,999 18	0,820 94	$0{,}374_5$	—
	— 50	0,816 31	0,710 00	0,857	—
	— 100	0,633 44	0,537 00	1,551	—
	— 150	0,450 57	0,173 00	3,469	—
	— 183	0,329 88	— 0,325 00	6,600	—
Ne	+ 400	2,462 61	0,806 00	—	—
	300	2,096 80	0,808 00	—	—
	200	1,730 99	0,766 00	0,327	—
	100	1,365 18	0,696 00	0,735	—
	0	0,999 37	0,625 70	0,490	—
	— 50	0,816 47	0,535 00	0,611	—
	— 100	0,633 56	0,378 60	0,857	—
	— 150	0,450 66	0,005 80	2,361	—
	— 182,5	0,331 77	— 0,480 00	3,889	—
N_2	+ 400	2,465 58	1,380 86	0,8082	—
	300	2,099 34	1,212 57	0,7510	—
	200	1,733 08	0,901 33	1,5778	—
	150	1,549 96	0,677 17	2,1389	—
	100	1,366 82	0,360 57	3,1510	—
	50	1,183 68	— 0,015 14	3,7959	—
	0	1,000 60	— 0,607 16	5,4056	—
	— 50	0,817 47	— 1,549 34	5,7092	0,2438
	— 100	0,634 34	— 3,046 00	— 3,0667	1,8603
	— 130 [1])	0,524 46	— 4,685 94	— 24,4699	— 20,2026
Luft	+ 200	1,733 17	0,723 17	1,8167	—
	150	1,550 30	0,500 00	2,3333	—
	100	1,367 13	0,209 33	3,1000	—
	50	1,183 97	— 0,185 17	3,7611	—
	0	1,000 80	— 0,793 33	5,2222	—
Ar	+ 400	2,467 36	0,898 86	—	—
	300	2,100 85	0,659 29	0,7959	—
	200	1,734 33	0,274 43	1,9306	—
	150	1,551 07	0,068 43	2,1510	—
	100	1,367 82	— 0,252 29	2,7837	—
	50	1,184 56	— 0,647 57	3,1061	—
	0	1,001 30	— 1,297 86	4,1020	—
	— 50	0,818 04	— 2,221 00	1,3720	0,3008
	— 100	0,634 78	— 3,780 75	— 17,6813	— 0,3906

[1]) Es kommt hier als fünfter Koeffizient hinzu: $E \cdot 10^{12} = 8{,}4248$.

Tabelle 3. (Fortsetzung.)

	t	A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^6$	$D \cdot 10^9$
O_2	+ 100°	1,367 82	— 0,203 57	2,2571	—
	50	1,184 56	— 0,635 43	2,7755	—
	0	1,001 30	— 1,301 43	3,6898	—

Tabelle 4. pv-Werte.

p m Hg	He	H_2	Ne	N_2	Luft	Ar	O_2
			400°				
0	$2{,}4624_4$	—	$2{,}4626_1$	$2{,}4655_8$	—	$2{,}4673_6$	—
1	$2{,}4630_3$	—	$2{,}4634_2$	$2{,}4669_6$	—	$2{,}4682_6$	—
10	$2{,}4683_9$	—	$2{,}4706_7$	$2{,}4794_7$	—	$2{,}4763_5$	—
20	$2{,}4743_3$	—	$2{,}4787_3$	$2{,}4935_2$	—	$2{,}4853_4$	—
30	$2{,}4802_8$	—	$2{,}4867_9$	$2{,}5077_3$	—	$2{,}4943_3$	—
40	$2{,}4862_2$	—	$2{,}4948_5$	$2{,}5221_1$	—	$2{,}5033_1$	—
50	$2{,}4921_7$	—	$2{,}5029_1$	$2{,}5366_4$	—	$2{,}5123_0$	—
60	$2{,}4981_1$	—	$2{,}5109_7$	$2{,}5513_4$	—	$2{,}5212_9$	—
70	$2{,}5040_6$	—	$2{,}5190_3$	$2{,}5662_0$	—	$2{,}5302_8$	—
80	$2{,}5100_0$	—	$2{,}5270_9$	$2{,}5815_2$	—	$2{,}5392_7$	—
			300°				
0	$2{,}0966_5$	—	$2{,}0968_0$	$2{,}0993_4$	—	$2{,}1008_5$	—
1	$2{,}0972_7$	—	$2{,}0976_1$	$2{,}1005_5$	—	$2{,}1015_1$	—
10	$2{,}1028_1$	—	$2{,}1048_8$	$2{,}1115_4$	—	$2{,}1075_2$	—
20	$2{,}1089_7$	—	$2{,}1129_6$	$2{,}1238_9$	—	$2{,}1143_5$	—
30	$2{,}1151_3$	—	$2{,}1210_4$	$2{,}1363_9$	—	$2{,}1213_4$	—
40	$2{,}1212_9$	—	$2{,}1291_2$	$2{,}1490_5$	—	$2{,}1285_0$	—
50	$2{,}1274_5$	—	$2{,}1372_0$	$2{,}1618_5$	—	$2{,}1358_1$	—
60	$2{,}1336_1$	—	$2{,}1452_8$	$2{,}1748_0$	—	$2{,}1432_8$	—
70	$2{,}1397_7$	—	$2{,}1533_6$	$2{,}1879_0$	—	$2{,}1509_0$	—
80	$2{,}1459_3$	—	$2{,}1614_4$	$2{,}2011_5$	—	$2{,}1586_9$	—
			200°				
0	$1{,}7309_1$	$1{,}7306_6$	$1{,}7309_9$	$1{,}7330_8$	$1{,}7331_7$	$1{,}7343_3$	—
1	$1{,}7315_6$	$1{,}7315_8$	$1{,}7317_6$	$1{,}7339_8$	$1{,}7338_9$	$1{,}7346_1$	—
10	$1{,}7374_0$	$1{,}7398_8$	$1{,}7386_8$	$1{,}7422_5$	$1{,}7405_8$	$1{,}7372_7$	—
20	$1{,}7439_0$	$1{,}7490_9$	$1{,}7464_4$	$1{,}7517_4$	$1{,}7483_6$	$1{,}7405_9$	—
30	$1{,}7503_9$	$1{,}7583_1$	$1{,}7542_6$	$1{,}7615_4$	$1{,}7565_0$	$1{,}7443_0$	—
40	$1{,}7568_8$	$1{,}7675_3$	$1{,}7621_5$	$1{,}7716_6$	$1{,}7650_0$	$1{,}7484_0$	—
50	$1{,}7633_8$	$1{,}7767_4$	$1{,}7701_1$	$1{,}7820_9$	$1{,}7738_7$	$1{,}7528_8$	—
60	$1{,}7698_7$	$1{,}7859_6$	$1{,}7781_3$	$1{,}7928_4$	$1{,}7831_0$	$1{,}7577_5$	—
70	$1{,}7763_6$	$1{,}7951_8$	$1{,}7862_1$	$1{,}8039_0$	$1{,}7926_9$	$1{,}7630_0$	—
80	$1{,}7828_6$	$1{,}8043_9$	$1{,}7943_6$	$1{,}8152_8$	$1{,}8026_5$	$1{,}7686_4$	—
			150°				
0	—	—	—	$1{,}5499_6$	$1{,}5503_0$	$1{,}5510_7$	—
1	—	—	—	$1{,}5506_4$	$1{,}5508_0$	$1{,}5511_4$	—
10	—	—	—	$1{,}5569_5$	$1{,}5555_3$	$1{,}5519_7$	—
20	—	—	—	$1{,}5643_6$	$1{,}5612_3$	$1{,}5533_0$	—

Tabelle 4. (Fortsetzung.)

p m Hg	He	H_2	Ne	N_2	Luft	Ar	O_2
				150°			
30	—	—	—	$1{,}5722_0$	$1{,}5674_0$	$1{,}5550_6$	—
40	—	—	—	$1{,}5804_7$	$1{,}5740_3$	$1{,}5572_5$	—
50	—	—	—	$1{,}5891_7$	$1{,}5811_3$	$1{,}5598_7$	—
60	—	—	—	$1{,}5982_9$	$1{,}5887_0$	$1{,}5629_2$	—
70	—	—	—	$1{,}6078_4$	$1{,}5967_3$	$1{,}5664_0$	—
80	—	—	—	$1{,}6178_2$	$1{,}6052_3$	$1{,}5703_1$	—
				100°			
0	$1{,}3651_8$	$1{,}3650_6$	$1{,}3651_8$	$1{,}3668_2$	$1{,}3671_3$	$1{,}3678_2$	$1{,}3678_2$
1	$1{,}3658_3$	$1{,}3659_7$	$1{,}3658_8$	$1{,}3671_8$	$1{,}3673_4$	$1{,}3675_7$	$1{,}3676_2$
10	$1{,}3718_6$	$1{,}3742_0$	$1{,}3722_1$	$1{,}3707_4$	$1{,}3695_3$	$1{,}3655_8$	$1{,}3660_1$
20	$1{,}3785_4$	$1{,}3833_4$	$1{,}3793_9$	$1{,}3752_9$	$1{,}3725_6$	$1{,}3638_9$	$1{,}3646_5$
30	$1{,}3852_2$	$1{,}3924_8$	$1{,}3867_2$	$1{,}3804_7$	$1{,}3762_0$	$1{,}3627_6$	$1{,}3637_4$
40	$1{,}3919_0$	$1{,}4016_2$	$1{,}3942_0$	$1{,}3862_9$	$1{,}3804_6$	$1{,}3621_8$	$1{,}3632_9$
50	$1{,}3985_8$	$1{,}4107_6$	$1{,}4018_2$	$1{,}3927_3$	$1{,}3853_5$	$1{,}3621_6$	$1{,}3632_8$
60	$1{,}4052_6$	$1{,}4199_0$	$1{,}4095_9$	$1{,}3998_0$	$1{,}3908_5$	$1{,}3627_0$	$1{,}3637_3$
70	$1{,}4119_4$	$1{,}4290_4$	$1{,}4175_0$	$1{,}4075_0$	$1{,}3969_7$	$1{,}3638_0$	$1{,}3646_3$
80	$1{,}4186_3$	$1{,}4381_8$	$1{,}4255_6$	$1{,}4158_4$	$1{,}4037_2$	$1{,}3654_5$	$1{,}3659_8$
				50°			
0	$1{,}1822_3$	$1{,}1821_2$	—	$1{,}1836_8$	$1{,}1839_7$	$1{,}1845_6$	$1{,}1845_6$
1	$1{,}1829_2$	$1{,}1830_1$	—	$1{,}1836_7$	$1{,}1837_9$	$1{,}1839_3$	$1{,}1839_3$
10	$1{,}1891_2$	$1{,}1910_2$	—	$1{,}1839_1$	$1{,}1824_9$	$1{,}1784_0$	$1{,}1784_8$
20	$1{,}1960_1$	$1{,}1999_2$	—	$1{,}1849_0$	$1{,}1817_7$	$1{,}1728_5$	$1{,}1729_6$
30	$1{,}2029_0$	$1{,}2088_2$	—	$1{,}1866_4$	$1{,}1818_0$	$1{,}1679_3$	$1{,}1689_0$
40	$1{,}2097_8$	$1{,}2177_2$	—	$1{,}1891_5$	$1{,}1825_8$	$1{,}1636_3$	$1{,}1635_8$
50	$1{,}2166_7$	$1{,}2266_2$	—	$1{,}1924_1$	$1{,}1841_1$	$1{,}1599_5$	$1{,}1597_3$
60	$1{,}2235_6$	$1{,}2355_2$	—	$1{,}1964_4$	$1{,}1864_0$	$1{,}1568_9$	$1{,}1564_3$
70	$1{,}2304_5$	$1{,}2444_2$	—	$1{,}2012_2$	$1{,}1894_4$	$1{,}1544_5$	$1{,}1536_8$
80	$1{,}2373_4$	$1{,}2533_2$	—	$1{,}2067_6$	$1{,}1932_3$	$1{,}1526_3$	$1{,}1514_9$
				0°			
0	$0{,}9993_0$	$0{,}9991_8$	$0{,}9993_7$	$1{,}0006_0$	$1{,}0008_0$	$1{,}0013_0$	$1{,}0013_0$
1	$1{,}0000_0$	$1{,}0000_0$	$1{,}0000_0$	$1{,}0000_0$	$1{,}0000_0$	$1{,}0000_0$	$1{,}0000_0$
10	$1{,}0062_5$	$1{,}0074_2$	$1{,}0056_8$	$0{,}9950_5$	$0{,}9933_9$	$0{,}9887_3$	$0{,}9886_5$
20	$1{,}0132_1$	$1{,}0157_5$	$1{,}0120_8$	$0{,}9906_0$	$0{,}9870_2$	$0{,}9769_8$	$0{,}9767_5$
30	$1{,}0201_6$	$1{,}0241_4$	$1{,}0185_8$	$0{,}9872_3$	$0{,}9817_0$	$0{,}9660_5$	$0{,}9655_8$
40	$1{,}0271_2$	$1{,}0326_1$	$1{,}0251_8$	$0{,}9849_4$	$0{,}9774_2$	$0{,}9559_5$	$0{,}9551_5$
50	$1{,}0340_7$	$1{,}0411_6$	$1{,}0318_8$	$0{,}9837_4$	$0{,}9742_0$	$0{,}9466_6$	$0{,}9454_5$
60	$1{,}0410_3$	$1{,}0497_8$	$1{,}0386_8$	$0{,}9836_1$	$0{,}9720_0$	$0{,}9381_9$	$0{,}9365_0$
70	$1{,}0479_8$	$1{,}0584_8$	$1{,}0455_7$	$0{,}9845_7$	$0{,}9708_6$	$0{,}9305_5$	$0{,}9282_8$
80	$1{,}0549_4$	$1{,}0672_5$	$1{,}0525_6$	$0{,}9866_2$	$0{,}9707_6$	$0{,}9237_2$	$0{,}9208_0$
				— 50°			
0	$0{,}8164_2$	$0{,}8163_1$	$0{,}8164_7$	$0{,}8174_7$	—	$0{,}8180_4$	—
1	$0{,}8171_2$	$0{,}8170_2$	$0{,}8170_1$	$0{,}8159_3$	—	$0{,}8158_2$	—
10	$0{,}8234_4$	$0{,}8235_0$	$0{,}8218_8$	$0{,}8025_5$	—	$0{,}7959_7$	—
20	$0{,}8304_9$	$0{,}8308_5$	$0{,}8274_1$	$0{,}7888_1$	—	$0{,}7742_2$	—
30	$0{,}8375_7$	$0{,}8383_8$	$0{,}8330_7$	$0{,}7763_3$	—	$0{,}7528_9$	—

Tabelle 4. (Fortsetzung.)

p m Hg	He	H_2	Ne	N_2	Luft	Ar	O_2
			— 50°				
40	$0{,}8446_8$	$0{,}8460_8$	$0{,}8388_5$	$0{,}7652_6$	—	$0{,}7321_7$	—
50	$0{,}8518_3$	$0{,}8539_5$	$0{,}8447_5$	$0{,}7558_0$	—	$0{,}7123_0$	—
60	$0{,}8590_1$	$0{,}8620_0$	$0{,}8507_7$	$0{,}7482_3$	—	$0{,}6936_2$	—
70	$0{,}8662_2$	$0{,}8702_1$	$0{,}8569_1$	$0{,}7428_5$	—	$0{,}6765_2$	—
80	$0{,}8734_6$	$0{,}8785_9$	$0{,}8631_8$	$0{,}7400_5$	—	$0{,}6614_6$	—
			— 100°				
0	$0{,}6335_2$	$0{,}6334_4$	$0{,}6335_6$	$0{,}6343_4$	—	$0{,}6347_8$	—
1	$0{,}6342_2$	$0{,}6339_8$	$0{,}6339_4$	$0{,}6312_9$	—	$0{,}6309_8$	—
10	$0{,}6405_4$	$0{,}6389_7$	$0{,}6374_3$	$0{,}6035_9$	—	$0{,}5952_0$	—
20	$0{,}6476_1$	$0{,}6448_0$	$0{,}6414_8$	$0{,}5724_9$	—	$0{,}5520_3$	—
30	$0{,}6547_5$	$0{,}6509_5$	$0{,}6456_9$	$0{,}5417_1$	—	$0{,}5051_3$	—
40	$0{,}6619_4$	$0{,}6574_0$	$0{,}6500_8$	$0{,}5123_5$	—	$0{,}4542_6$	—
50	$0{,}6691_8$	$0{,}6641_7$	$0{,}6546_3$	$0{,}4860_0$	—	$0{,}3991_0$	—
60	$0{,}6764_9$	$0{,}6712_4$	$0{,}6593_6$	$0{,}4646_5$	—	$0{,}3392_2$	—
70	$0{,}6838_5$	$0{,}6786_3$	$0{,}6642_6$	$0{,}4507_6$	—	—	—
80	$0{,}6912_6$	$0{,}6863_3$	$0{,}6693_3$	$0{,}4471_9$	—	—	—
			— 150°				
0	$0{,}4506_2$	$0{,}4505_7$	$0{,}4506_6$	$0{,}5244_6$ [1]	—	—	—
1	$0{,}4512_9$	$0{,}4507_4$	$0{,}4506_7$	$0{,}5197_5$ [1]	—	—	—
10	$0{,}4573_7$	$0{,}4526_5$	$0{,}4509_5$	$0{,}4749_6$ [1]	—	—	—
20	$0{,}4642_0$	$0{,}4554_2$	$0{,}4517_2$	$0{,}4182_6$ [1]	—	—	—
30	$0{,}4711_2$	$0{,}4588_8$	$0{,}4529_6$	$0{,}3516_4$ [1]	—	—	—
40	$0{,}4781_4$	$0{,}4630_4$	$0{,}4546_7$	$0{,}2806_6$ [1]	—	—	—
50	$0{,}4852_4$	$0{,}4678_9$	$0{,}4568_5$	$0{,}2343_6$ [1]	—	—	—
60	$0{,}4924_4$	$0{,}4734_4$	$0{,}4595_1$	—	—	—	—
70	$0{,}4997_2$	$0{,}4796_8$	$0{,}4626_3$	—	—	—	—
80	$0{,}5070_9$	$0{,}4866_1$	$0{,}4662_3$	—	—	—	—
			— 183°				
0	$0{,}3299_2$	$0{,}3298_8$	$0{,}3317_7$ [2]	—	—	—	—
1	$0{,}3305_3$	$0{,}3295_6$	$0{,}3313_9$ [2]	—	—	—	—
10	$0{,}3361_5$	$0{,}3272_9$	$0{,}3273_6$ [2]	—	—	—	—
20	$0{,}3425_8$	$0{,}3260_2$	$0{,}3237_3$ [2]	—	—	—	—
30	$0{,}3492_1$	$0{,}3260_7$	$0{,}3208_7$ [2]	—	—	—	—
40	$0{,}3560_4$	$0{,}3274_4$	$0{,}3187_9$ [2]	—	—	—	—
50	$0{,}3630_7$	$0{,}3301_3$	$0{,}3174_9$ [2]	—	—	—	—
60	$0{,}3703_0$	$0{,}3341_4$	$0{,}3169_7$ [2]	—	—	—	—

worden sind, schien es uns zweckmäßig, diese Beobachtungen mit reinem Neon zu wiederholen. Wie die vierte Spalte der Tabelle 2 zeigt, diente dazu wieder das große eiserne Gefäß, dessen Inhalt inzwischen um 0,1 Proz. kleiner geworden war, wie eine Auswägung mit Quecksilber bestätigte.

[1]) Gilt für 130°.
[2]) Gilt für 182,5°.

Tabelle 5.

$$\left(\frac{d(pv)}{dp}\right)_{p=0} \cdot 10^5 = B \cdot 10^5 = a + bT + \frac{c}{T} + \frac{e}{T^3};\quad T = \frac{273+t}{100}.$$

	a	b	c	e
He	87,01	— 3,81	— 18,77	—
H_2	166,00	— 7,66	— 172,33	—
Ne	102,10	— 0,80	— 100,00	— 31,33
N_2	357,46	— 9,36	— 1044,84	— 242,53
Ar	251,00	— 2,40	— 972,00	— 345,60

t	He			H_2			Ne			N_2			Ar		
	beob.	ber.	beob. — ber.	beob.	ber.	beob. — ber.	beob.	ber.	beob. — ber.	beob.	ber.	beob. — ber.	beob.	ber.	beob. — ber.
+ 400°	+ 59,5	+ 58,6	+ 0,9	—	—	—	+ 80,6	+ 81,8	— 1,2	+ 138,1	+ 138,4	— 0,3	+ 89,9	+ 89,3	+ 0,6
300	61,6	61,9	— 0,3	—	—	—	80,8	79,9	+ 0,9	121,2	120,2	+ 1,0	65,9	65,8	+ 0,1
200	64,9	65,0	— 0,1	+ 92,2	+ 93,3	— 1,1	76,6	76,9	— 0,3	90,1	90,0	+ 0,1	27,4	30,9	— 3,5
150	—	—	—	—	—	—	—	—	—	67,7	67,7	0,0	+ 6,8	+ 6,5	— 0,3
100	66,8	67,8	— 1,0	91,4	91,4	0,0	69,6	71,7	— 2,1	+ 36,1	+ 37,8	— 1,7	— 25,2	— 25,2	0,0
50	68,9	68,9	0,0	89,0	87,9	+ 1,1	—	—	—	— 1,5	— 3,4	+ 1,9	— 64,8	— 67,9	+ 3,1
0	69,5	69,7	— 0,2	82,1	82,0	+ 0,1	62,6	61,7	+ 0,9	— 60,7	— 62,7	+ 2,0	— 129,8	— 128,5	— 1,3
— 50	70,0	70,1	— 0,1	71,0	71,6	— 0,6	53,5	52,6	+ 0,9	— 154,9	— 153,8	— 1,1	— 222,1	— 221,4	— 0,7
— 100	69,9	69,6	+ 0,3	53,7	53,1	+ 0,6	37,9	36,9	+ 1,0	— 304,6	— 309,5	+ 4,9	— 378,1	— 381,7	+ 3,6
— 130	—	—	—	—	—	—	—	—	—	— 468,6	— 469,5	+ 0,9	—	—	—
— 150	67,0	67,1	— 0,1	+ 17,3	+ 17,5	— 0,2	+ 0,6	+ 3,0	— 2,4	—	—	—	—	—	—
— 183	61,3	62,7	— 1,4	— 32,4	— 32,5	+ 0,1	—48,0 [1]	— 51,4	+ 3,4	—	—	—	—	—	—

[1]) Gilt für — 182,5°.

Tabelle 6. Korrektion des Gasthermometers auf die thermodynamische Skale für $p_0 = 1\,m$ Hg.

t	Thermometer konstanten Druckes					Thermometer konstanten Volumens				
	He	H_2	Ne	N_2	Ar	He	H_2	Ne	N_2	Ar
+ 450°	+ 0,012°	—	+ 0,066°	+ 0,67°	+ 0,67°	+ 0,061°	—	+ 0,017°	+ 0,19°	+ 0,09°
425	+ 0,011	—	+ 0,060	+ 0,61	+ 0,60	+ 0,053	—	+ 0,016	+ 0,17	+ 0,08
400	+ 0,010	—	+ 0,054	+ 0,55	+ 0,54	+ 0,046	—	+ 0,014	+ 0,15	+ 0,08
375	+ 0,009	—	+ 0,048	+ 0,49	+ 0,48	+ 0,040	—	+ 0,012	+ 0,13	+ 0,07
350	+ 0,008	—	+ 0,042	+ 0,43	+ 0,42	+ 0,034	—	+ 0,011	+ 0,11	+ 0,06
325	+ 0,007	—	+ 0,037	+ 0,38	+ 0,37	+ 0,028	—	+ 0,009	+ 0,09	+ 0,05
300	+ 0,006	—	+ 0,032	+ 0,32	+ 0,32	+ 0,023	—	+ 0,008	+ 0,08	+ 0,04
275	+ 0,005	—	+ 0,027	+ 0,274	+ 0,267	+ 0,019	—	+ 0,006	+ 0,063	+ 0,036
250	+ 0,004	+ 0,035°	+ 0,022	+ 0,225	+ 0,220	+ 0,015	+ 0,032°	+ 0,005	+ 0,050	+ 0,029
225	+ 0,003	+ 0,027	+ 0,017	+ 0,178	+ 0,174	+ 0,011	+ 0,024	+ 0,004	+ 0,038	+ 0,023
200	+ 0,002	+ 0,020	+ 0,013	+ 0,132	+ 0,128	+ 0,008	+ 0,017	+ 0,003	+ 0,027	+ 0,017
175	+ 0,002	+ 0,013	+ 0,009	+ 0,090	+ 0,089	+ 0,005	+ 0,011	+ 0,002	+ 0,018	+ 0,012
150	+ 0,001	+ 0,008	+ 0,006	+ 0,056	+ 0,054	+ 0,003	+ 0,007	+ 0,001	+ 0,011	+ 0,007
125	+ 0,000	+ 0,003	+ 0,003	+ 0,025	+ 0,024	+ 0,001	+ 0,003	0,000	+ 0,005	+ 0,003
75	0,000	— 0,002	— 0,001	— 0,018	— 0,018	— 0,001	— 0,001	0,000	— 0,003	— 0,002
50	0,000	— 0,003	— 0,002	— 0,025	— 0,024	— 0,001	— 0,002	0,000	— 0,004	— 0,003
25	0,000	— 0,003	— 0,001	— 0,020	— 0,019	— 0,001	— 0,001	0,000	— 0,003	— 0,002
— 25	+ 0,001	+ 0,007	+ 0,004	+ 0,039	+ 0,035	+ 0,001	+ 0,002	+ 0,001	+ 0,006	+ 0,006
— 50	+ 0,002	+ 0,016	+ 0,011	+ 0,112	+ 0,113	+ 0,003	+ 0,006	+ 0,002	+ 0,015	+ 0,015
— 75	+ 0,003	+ 0,029	+ 0,022	+ 0,228	+ 0,243	+ 0,005	+ 0,010	+ 0,004	+ 0,029	+ 0,030
— 100	+ 0,005	+ 0,053	+ 0,040	+ 0,399	+ 0,409	+ 0,008	+ 0,015	+ 0,006	+ 0,052	+ 0,053
— 125	+ 0,009	+ 0,085	+ 0,071	+ 0,686	—	+ 0,011	+ 0,021	+ 0,010	+ 0,084	—
— 150	+ 0,015	+ 0,138	+ 0,119	—	—	+ 0,014	+ 0,027	+ 0,016	—	—
— 175	+ 0,025	+ 0,227	+ 0,211	—	—	+ 0,018	+ 0,036	+ 0,030	—	—
— 183	+ 0,029	+ 0,265	+ 0,259	—	—	+ 0,019	+ 0,039	+ 0,034	—	—

Für die Abhängigkeit der pv-Werte vom Drucke wurde für jede Isotherme eine Gleichung aufgestellt, wobei man für Wasserstoff und Neon über das quadratische Glied nicht hinauszugehen brauchte, um die Ergebnisse in dem ganzen Bereich bis 100 Atm. mit der bei der Beobachtung erreichten Genauigkeit von einigen Zehntausendsteln darzustellen. Bei 300 und 400° genügt für Neon schon eine lineare Beziehung, bei Wasserstoff ist dies, wie früher gezeigt wurde, schon von + 50° an der Fall.

In Tabelle 3 sind die Koeffizienten der Formeln aufgeführt, und zwar im Zusammenhang mit denen unserer früheren Messungen. Nur bei Stickstoff und Argon mußte von — 50° abwärts über das quadratische Glied hinausgegangen werden.

Tabelle 4 enthält für runde Werte des Druckes die pv-Werte aller beobachteten Gase, wie sie aus den Formeln folgen.

Tabelle 5 bezieht sich auf den Koeffizienten B des linearen Gliedes jener Formeln, der die Neigung der Isotherme in ihrem Anfang darstellt. Für fünf Gase, die in einem großen Bereich beobachtet wurden, ist B als Funktion der Temperatur dargestellt durch die Gleichung:

$$B \cdot 10^5 = a + bT + \frac{c}{T} + \frac{e}{T^3},$$

wo $T = 0{,}01(t + 273)$. Für Helium genügten drei Glieder im ganzen Bereich zwischen + 400° und — 183°, für Wasserstoff auch, doch konnte dieses Gas nur bis + 200° beobachtet werden. Bei Neon, Stickstoff und Argon war noch ein Glied mit $1/T^3$ hinzuzufügen. Ein Maximum der B-Kurve wurde mit Sicherheit bei Helium beobachtet, bei Wasserstoff und Neon erwies es sich als wahrscheinlich, bei Stickstoff und Argon fiele es weit oberhalb des Beobachtungsbereichs. Aus der Gleichung, die für alle gemessenen Gase denselben Charakter aufweist, folgt eine einfache Zustandsgleichung für kleine Drucke, die auch da, wo die Isothermen bei stärkeren Drucken vom linearen Verlauf wenig abweichen, vielfach ausreichen wird.

Tabelle 6 endlich stellt die Korrektionen des Gasthermometers dar. Sie sind mit den aus den Formeln der Tabelle 5 folgenden Werten B berechnet und wachsen, wie zu erwarten ist, mit der Höhe der Siedetemperatur der verschiedenen Gase. Daß Neon hiervon eine Ausnahme macht, indem es etwas kleinere Werte als Wasserstoff aufweist, ist ohne Bedeutung. Denn schon geringe Änderungen in der Neigung B, welche die in der Tabelle 5 angegebenen Beträge zwischen Beobachtung und Rechnung nicht überschreiten, haben sehr merklichen Einfluß auf die Werte der Korrektionen.

Über die Entstehung des Glanzeindruckes.

Von **H. Zocher,** experimentell mit **F. Reinicke** in Berlin-Dahlem.

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 29. Mai 1925.)

Es werden die physikalischen Grundlagen des Glanzes erläutert, die Momente ermittelt, die ihn zur Wahrnehmung bringen, und die Möglichkeiten zur Glanztäuschung daraus abgeleitet und durch Experimente und Beobachtungen bestätigt.

Unter den verschiedenen Eindrücken, die wir durch das Auge von den Dingen unserer Umwelt empfangen, spielt der von ihrem Glanze eine besondere Rolle. Schon seit langer Zeit hatte er trotz seiner auf den ersten Blick vielleicht banalen Natur das Interesse der Psychologen und Physiker erweckt. Über die physikalischen Grundlagen des Glanzes berichtete Oersted[1]) im Jahre 1843, und auch er begann schon seinen Vortrag mit der Feststellung, daß er nichts Neues, sondern nur eine Zusammenstellung alter Wahrheiten bringe. Später hat man sich auch damit beschäftigt, welche Momente uns die Vorstellung vom Glanz vermitteln, und zwar hat vor allem Dove[2]) ausgehend von Experimenten mit dem Stereoskop eine Theorie dieses Eindruckes aufgestellt. Eine ganze Anzahl von Autoren knüpfte dann an seine Ausführungen an, einzelne gingen auch von anderen Gesichtspunkten aus. Es soll nun nicht eine Darstellung der gesamten Literatur gegeben werden, sondern nur die Arbeiten von Wilhelm Wundt[3]) und Hermann v. Helmholtz[4]) seien hervorgehoben, in denen dem Verständnis die richtigen Wege gezeigt werden. Wenn hier nochmals das gleiche Thema aufgegriffen wird, so geschieht das nicht nur, weil diese Arbeiten ziemlich unbeachtet blieben und auch neuerdings nicht berücksichtigt wurden[5])[6])[7]). Einmal ist meines Wissens noch keine alle wichtigen Momente umfassende Darstellung gegeben worden. Andererseits wurde in neuerer Zeit wieder der Versuch gemacht, andere Wege zu gehen[8]). Vor allem aber ist das Problem von

---

[1]) J. C. Oersted, Pogg. Ann. **60**, 49, 1843.
[2]) H. W. Dove, ebenda **83**, 169, 1851; **114**, 163, 1861.
[3]) W. Wundt, ebenda **116**, 627, 1862.
[4]) H. v. Helmholtz, Handb. d. physiolog. Optik, 3. Aufl., **3**, 417, 1910.
[5]) J. B. Esslen, Naturwiss. **10**, 791, 1922.
[6]) E. M. v. Hornbostel, ebenda.
[7]) L. Graeper, ebenda **10**, 1056, 1922.
[8]) W. D. Bancroft, Journ. phys. chem. **23**, 343, 1919.

Glanzeindruck durch die neuerliche Beobachtung einer Glanztäuschung von Esslen[1]) in den Vordergrund des Interesses getreten, die besonders durch die Erklärung von Graeper[2]) der Anlaß zu der vorliegenden kleinen Studie war. Die Überlegungen führten zu einer Anzahl einfacher, auch zur objektiven Demonstration geeigneter Versuche mit überraschend guter Glanztäuschung und zur Sammlung einer Reihe sehr häufig anzustellender Beobachtungen, sodaß die Theorie vom Glanz um einiges vervollständigt und durch experimentelle Grundlagen wesentlich gestützt, wohl noch einmal neues Interesse beanspruchen darf.

Es soll ohne weitere Besprechung der früheren Arbeiten versucht werden, im folgenden eine möglichst allgemeine deduktive Darstellung des kleinen Gebietes zu geben, und zwar soll zunächst das Wichtigste über die physikalischen Grundlagen und dann die Entstehung des Glanzeindruckes erörtert werden, um daraus die Möglichkeiten von Glanztäuschungen zur Prüfung der Vorstellungen abzuleiten.

Physikalisch bedeutet das Wort Glanz eine unvollkommene reguläre Reflexion. (Das Prädikat „unvollkommene" wird aus einem erst später zu erörterndem psychologischen Grunde hinzugenommen.) Was den Körpern die Fähigkeit zu regulärer Reflexion verleiht, ist eine Oberflächenbeschaffenheit. Im Grenzfall der idealen Spiegelung haben wir, abgesehen von der Totalreflexion, eine Oberfläche vor uns mit einem sehr großen Unterschied im optischen Verhalten (Brechung und Absorption) gegenüber dem umgebenden Medium und mit (gegenüber der Lichtwellenlänge) sehr großem Krümmungsradius. Letztere Bedingung läßt sich auch so formulieren, daß man sagt, die Durchmesser und die Abstände der Elemente dieser Fläche müssen sehr klein gegenüber der Lichtwellenlänge sein. Man sieht sofort, daß die Unvollkommenheit der Reflexion zweierlei Art sein kann. Einmal kann es sein, daß der optische Unterschied nicht sehr groß ist. Dann wird die Reflexion quantitativ unvollkommen, die reflektierende Fläche aber noch „blank" sein, indem nur wenig Licht, dieses aber streng nach den Gesetzen der geometrischen Optik reflektiert wird. Zweitens kann es sein, daß die Krümmungen der Oberfläche, bzw. ihrer Elemente nicht mehr sehr klein gegenüber der Lichtwellenlänge sind. Dann wird man keine streng nach den Reflexionsgesetzen geregelte Zurückwerfung des Lichtes mehr haben. Ein paralleles Strahlenbündel kann aber sehr wohl noch ungefähr in die

[1]) J. B. Esslen, Naturwiss. **10**, 791, 1922.
[2]) L. Graeper, ebenda S. 1056, 1922.

Reflexionsrichtung geworfen werden, dabei aber eine Streuung um die Hauptrichtung erfahren[1]). Ich möchte für diese beiden Arten des Glanzes die Bezeichnungen „spiegelnder Glanz“ und „matter Glanz“ vorschlagen. Diesen Unterschied hat man bisher nur wenig beachtet, und unter den verschiedenen Glanzarten, die z. B. bei der Unterscheidung der Mineralien eine Rolle spielen, findet man Vertreter dieser beiden Arten bunt durcheinander. Als Arten von „spiegelndem Glanz“ kann man vielleicht unterscheiden Diamantglanz, Glasglanz und Wasserglanz, unter den Arten von „mattem Glanz“ seien hervorgehoben Perlmutterglanz und Fettglanz. Daß z. B. Perlmutterglanz durch starke, aber nicht ganz reguläre Reflexion charakterisiert ist, geht aus der Ähnlichkeit vieler ungeschliffener Diamanten mit Perlen hervor[2]).

Die vollständige Charakterisierung des Glanzes durch Messungen — es wurden bereits mehrere Meßmethoden angegeben —, muß also durch wenigstens zwei Indizes erfolgen.

Da eine Fläche zweidimensional ist, also zwei Hauptkrümmungsradien besitzt, kann die Unvollkommenheit der Reflexion nach verschiedenen Richtungen verschieden sein. Man hat es in diesen Fällen mit Seidenglanz oder dem Glanz geriefter Flächen zu tun.

Das gleiche Verhalten wie die beschriebenen mattglänzenden Flächen und damit auch den gleichen Glanz zeigen bei makroskopischer Betrachtung Flächen, die Systeme kleiner, ev. mikroskopischer Teile mit spiegelndem Glanz sind. Ein schönes Beispiel dafür ist der sehr matte Glanz unserer Haut, der, wie man im Stereomikroskop leicht erkennt, durch den fast spiegelnden Glanz ihrer stark gekrümmten Einzelteile zustande kommt. Momente dieser Art spielen auch bei dem oft komplizierten Glanz der Textilwaren eine Rolle. Sind die kleinen Elementarflächen eben und stark gegeneinander geneigt, so spricht man von „Glitzern“, sind sie einander ungefähr parallel, so spricht man wohl von „Schimmern“. Auch können Flächen, die nicht direkt an der Oberfläche eines Körpers liegen, an dem Zustandekommen seines Glanzes beteiligt sein (z. B. Perlmutter).

---

[1]) Dieses Verhalten erinnert an die von Mie berechnete Beugung des Lichtes an (im Verhältnis zur Wellenlänge nicht mehr sehr kleinen) Metallteilchen, bei der die Hauptmenge des Lichtes mit geringer Streuung um die ursprüngliche Fortpflanzungsrichtung abgebeugt wird. Letzteres wurde von Szegvari (ZS. f. Phys. **21**, 348, 1924) beobachtet und als Mieeffekt bezeichnet. Im vorliegenden Falle hätte man es mit einem Spiegelungs-Mieeffekt zu tun.

[2]) „Perlmutterähnliches Aussehen“ zeigen übrigens nach einer Bemerkung von Dr. F. Süffert auch Flächen, die neben weißer diffuser Reflexion schwachen farbigen Glanz haben.

Schließlich mögen auch Systeme verschieden glänzender Elementarflächen verschiedene Arten des Glanzes gleichzeitig zeigen.

Wann gewinnen wir nun den Eindruck, eine Fläche glänze? Stets wenn wir bemerken, daß sie unvollkommen regulär reflektiert. Die vollkommene reguläre Reflexion zeigt uns der Spiegel. Seine Eigentümlichkeit besteht darin, daß er von allen Gegenständen vor ihm virtuelle Bilder im gleichen Abstand hinter ihm erzeugt. Bei einer unvollkommen reflektierenden Fläche werden diese Spiegelbilder schwach, bzw. unscharf sein, evtl. sieht man nur die hellsten Teile der Umgebung gespiegelt und auch diese nur als verwaschene Flecken. Auf alle Fälle aber ist das Spiegelbild einer Lichtquelle zugeordnet und nicht untrennbar mit der Fläche verbunden. Es liegt gewöhnlich hinter der Fläche, während wir die Fläche selbst — vielleicht dank einer gleichzeitig vorhandenen diffusen Reflexion oder an einer Färbung oder an den Umrissen — als vorne liegend erkennen. Glanzeindruck ist also der Eindruck von Flächen mit durch sie erzeugten Spiegelbildern. Er verschwindet mit dem Aufhören der Vorstellung von Spiegelbildern ebenso, wie wenn der Eindruck von der Fläche zurücktritt, welch letzteres wir am Spiegel beobachten. Dieser schon von Wundt[1]) betonte Umstand war der Grund, den Glanz physikalisch als „unvollkommene" reguläre Reflexion zu definieren. Bei der Subjektivität aller Urteilsprozesse (Eindrücke) wird man freilich keine scharfe Grenze ziehen können. Es kommt also nach obigem in erster Linie auf den Eindruck von einer räumlichen Anordnung, oder wenigstens auf die Wahrnehmung von Umständen, wie bei einer räumlichen Anordnung an. Es kann auch sein, daß diese Wahrnehmung nicht erst die Vorstellung von der Anordnung im Raume, sondern wegen der Feststellung, daß das innerhalb der Fläche Gesehene nicht notwendig zu ihr gehört, direkt den Glanzeindruck erweckt. Ein Spiegelbild muß stets innerhalb der glänzenden Fläche (innerhalb ihres Raumwinkels), nicht aber immer in dem gleichen Teile derselben gesehen werden. Das ist es wohl, was v. Hornbostel[2]) mit Kieser mit der Bezeichnung „zwei weder vollständig getrennte, noch vollständig verschmolzene Gegebenheiten" andeutet. Jedenfalls aber werden alle Momente, die zur Entstehung einer Raumvorstellung führen können, geeignet sein, Glanzeindrücke zu vermitteln. Deshalb seien sie zunächst erörtert.

Bereits der Anblick, wie er sich dem ruhenden Auge darbietet, und wie er im Bilde festgehalten werden kann, ist geeignet, den Eindruck

[1]) W. Wundt, Pogg. Ann. **116**, 627, 1862.
[2]) E. M. v. Hornbostel, Naturwiss. **10**, 791, 1922.

der Räumlichkeit zu erwecken, zumal wenn es sich um uns wohl bekannte Gegenstände handelt. In einem Bilde kann natürlich allein die Verteilung von Hell und Dunkel und von Farben wirksam sein. Vor allem werden es die offenbar auf der gleichen Fläche liegenden Helligkeitskontraste sein, die besonders bei entsprechender Form die Vorstellung des Glanzes erwecken, gleichwie Schattenwirkungen den Raumeindruck hervorbringen. Genügend hohe Intensität des reflektierten Lichtes vermag ebenfalls den Glanzeindruck hervorzurufen. Auch der Umriß eines Spiegelbildes wird, sofern es noch dem Gegenstande ähnelt, im gleichen Sinne wirken. Als Musterbeispiel hierfür diene das auf Abbildungen glänzender Gegenstände fast stets angebrachte Spiegelbild eines Fensters, das wegen seiner charakteristischen Form als Lichtquellenspiegelbild leicht erkannt wird. Auch die charakterisierten hellen Sektoren auf konzentrisch gerieften Flächen sind zur bildlichen Wiedergabe des Glanzes sehr geeignet. Nicht nur bei Abbildungen kann dies Prinzip der großen Helligkeitskontraste zu Glanztäuschungen Anlaß geben. Auch starke einseitige Beleuchtung räumlicher Gebilde evtl. mit versteckten Lichtquellen, vermag den Eindruck starken Glanzes zu erwecken, wo keiner oder schwächerer vorhanden ist. Darauf beruht es auch zum Teil, daß Metalle, Edelsteine und Stoffe, wie Seide, im fast allseitigen Tageslichte nie so leuchtend glänzen, wie bei der Beleuchtung mit unseren mehr punktförmigen künstlichen Lichtquellen, etwa in den Auslagen der Warenhäuser oder in festlich erleuchteten Räumen. Auch die räumliche Vorstellung wird ja unter solchen Umständen sehr belebt und jede Plastik wird besonders wirksam. Aber auch die Farben tragen außerordentlich zur Hebung der Raum- und damit der Glanzvorstellung bei, wovon man sich beim Vergleich einer Farbenphotographie mit der entsprechenden Schwarzweißaufnahme sehr leicht überzeugen kann. Die weißen Reflexe auf farbigen Gegenständen lassen den Glanz vorzüglich erkennen. Farbengleichheit kann auch dort noch den Eindruck des zu einem Gegenstande zugehörigen Spiegelbildes hervorrufen, wo der Umriß infolge von Undeutlichkeit nicht mehr ausreicht. Auch der bunte Film gibt Räumlichkeit und Glanz viel besser wieder als der einfarbige. Es soll nicht versucht werden, alle möglicherweise wirksamen Momente aufzudecken, hervorgehoben sei nur noch, daß die farbig reflektierenden Metalle, wie Kupfer und Gold in farbigen Diapositiven unmittelbar metallisch — im Beispiele also nicht rötlich und gelblich, sondern kupfrig und golden — aussehen. Es beruht dies wohl z. T. auch auf der Stärke der Helligkeitsunterschiede. Diese Verstärkung des Glanzeindrucks durch Farbunterschiede war wohl auch der Anlaß

dazu, daß Dove seine Theorie hauptsächlich auf verschiedene Wirkung verschiedener Farben aufbaute, und Helmholtz das Wesen des Metallglanzes in der Farbigkeit des reflektierten Lichtes erblickte, während kaum mehr ein Zweifel darüber existieren kann, daß die Intensität des Glanzes das Charakteristische des metallischen Aussehens ist[1]). Daß demnach farbige Lichtquellen besonders geeignet sein werden, Glanzeindrücke hervorzurufen oder zu verstärken, braucht wohl kaum betont zu werden.

Ein Moment, das bei monokularer Betrachtung von einem Standpunkt aus noch Raum- und Glanzeindrücke — allerdings meist nur in schwachem Maße — zu übermitteln vermag, ist die Empfindung der Akkommodationsanstrengung.

Die Möglichkeit, durch ein ebenes Bild einen Raumeindruck zu erhalten, ist ziemlich beschränkt, und man muß gewöhnlich schon besondere Vorsichtsmaßregeln anwenden. Abgesehen davon, daß man zur Erzielung der richtigen Perspektive aus bestimmter Entfernung ebene Bilder betrachten muß, ist es gewöhnlich noch nötig, das Auge durch eine Lochblende an den unwillkürlichen kleinen Bewegungen und ebenso an den größeren willkürlichen zu verhindern, bei denen leicht der falsche Raumeindruck zerstört wird. Das viel stärker als die bloße Anordnung von Hell, Dunkel und Farbe wirkende Moment zur Erkennung des Gesehenen ist nämlich die Veränderlichkeit des Anblicks räumlicher Gebilde. Und zwar muß man unterscheiden: Die Verschiedenheit des Bildes von verschiedenen Orten aus, die bei verschiedener Anordnung der Körper und die bei Beleuchtung von verschiedenen Seiten her. Die Unterschiede bei Beobachtung von verschiedenen Standpunkten aus, vermögen wir gleichzeitig wahrzunehmen, wenn wir mit beiden Augen sehen. Diese stereoskopische Wahrnehmungsmöglichkeit ist diejenige, die ganz zu Unrecht häufig allein in Betracht gezogen wird.

Eine ähnliche, weniger wichtige Möglichkeit zur Erweckung von Raum- bzw. Glanzeindrücken bei binokularer Betrachtung ist die Empfindung der Augenkonvergenz.

Die verschiedenen Bilder bei Änderung des Beobachtungsortes, der Anordnung der Gegenstände und der Beleuchtung, wirken gewöhnlich nur zur Erzeugung des Raumeindruckes, wenn sie sich kontinuierlich aneinander reihen. Wie vorher bereits erwähnt, genügen zuweilen schon die

[1]) Glanz ist aber notwendig für metallisches Aussehen, hohe Intensität diffus reflektierten Lichtes reicht nicht aus. Auch Bariumsulfatpulver vermag fast die gesamte aufgestrahlte Lichtmenge zu reflektieren, ohne metallisch zu erscheinen. Völlig mattes Silber erscheint weiß, Kupfer rosa, Gold gelbbraun.

kleinen unwillkürlichen Bewegungen des Auges, die richtige Raumvorstellung zu gewinnen. Oft sind dazu größere Bewegungen erforderlich auch größere als dem Augenabstand entsprechen, so daß stereoskopische Eindrücke nicht mehr möglich sind. Bewegen des Kopfes, Gehen oder Fahren kann also zur Orientierung über die räumliche Anordnung des Gesehenen nötig sein. Ja, die rasche Fortbewegung unserer modernen Fahrzeuge setzt uns oft sogar instand, von großen und weitentfernten Dingen (z. B. Bergen) plastische Eindrücke zu erhalten, die wir gewöhnlich nur flächenhaft sehen. Die Veränderung des Bildes bei Bewegungen des Beobachters ist immer derart, daß sich die entfernteren Gegenstände in bezug auf die nähere Umgebung im Sinne der Veränderung des Beobachtungsortes verschieben, so wie wir es von Sonne und Mond bzw. ihren Spiegelbildern im Wasser zu sehen gewohnt sind. „Glanzlichter" werden sich im allgemeinen in bezug auf die glänzende Fläche ebenso verhalten, nur bei konkaven Flächen kann das Umgekehrte eintreten. Wieviel stärker häufig die Veränderungen der Bilder bei Bewegungen wirken als die stereoskopischen Unterschiede, geht daraus hervor, daß erstere uns sehr gute Raumeindrücke erwecken können, auch wenn beiden Augen genau das gleiche Bild geboten wird. Dies hat man bei kinomatographischen Vorführungen häufig Gelegenheit zu beobachten, besonders wenn die Aufnahme vom bewegten Apparat (von Fahrzeugen aus) gemacht wurde oder die Gegenstände bei der Aufnahme bewegt, vor allem gedreht wurden Die starke Veränderlichkeit des Bildes durch Bewegungen des Körpers bei einseitiger (künstlicher) Beleuchtung oder durch Bewegungen der annähernd punktförmigen künstlichen Lichtquellen (etwa im Scheine flackernder Kerzen oder Fackeln), werden wir nun ohne weiteres als besonders wirksames Moment zur Erweckung und Verstärkung von Raumvorstellungen und Glanzeindrücken erkennen.

Wie könnte man es nun erreichen, daß auch diese Hifsmittel zur Gewinnung von Glanzeindrücken zu Glanztäuschungen dienen? Stereoskopischen Glanzeindruck kann man natürlich — wie von vornherein dann selbstverständlich war, da das Stereoskop uns alles vermittelt, was wir sonst sehen — schon mit dem Stereoskop erhalten. Wie Dove zeigte, genügt eine ganz einfache Zeichnung, bei der man eine Fläche in dem einen Stereoskopbild in Helligkeit oder Farbe anders als im anderen Bilde hält. Ja, man braucht nur in das Stereoskop zwei verschiedene Papiere einzulegen, um starken Glanzeindruck hervorzubringen. Es ist selbstverständlich, daß man jede stereoskopische Methode anwenden kann, z. B. auch die, bei der man zwei auf dem gleichen Papier in verschiedenen

Farben ausgeführte Zeichnungen durch zwei verschieden farbige Gläser betrachtet. Aber es gibt noch andere Möglichkeiten, als die stereoskopischen. Wenn es nur darauf ankommt, das Bild einer Lichtquelle hinter einer Fläche vorzutäuschen, so kann man das bei durchscheinenden Flächen am einfachsten erreichen, indem man das Bild durch eine wirkliche Lichtquelle ersetzt. Man stelle also vor und hinter einer matten durchscheinenden Wand (Mattglas, Seidenpapier, Tüllstoff) im gleichen Abstand zwei gleiche Lampen auf, und jeder unbefangene Beschauer wird glauben, es mit einer stark glänzenden Fläche zu tun zu haben. Natürlich darf die Anordnung nicht so getroffen sein, daß man durch seitlich hervorkommendes Licht oder ähnliche Momente den wahren Sachverhalt zu leicht errät. Bei nicht zu großem Abstand werden stereoskopische Momente oder kleine Bewegungen des Beobachters ausreichen, die Täuschung hervorzurufen, bei größerem Abstand tut man am besten, die beiden Lampen gleichmäßig zu bewegen, z. B. um eine gemeinsame, mit der Verbindungslinie parallele Achse zu drehen. Als besonderes Moment zur Verstärkung des Glanzeindruckes bei einer solchen Anordnung mit Mattglasscheibe sei noch erwähnt, daß man etwa mit einem feuchten Tuche die Scheibe teilweise abreiben kann, so daß sie dort anscheinend stärker glänzt, in Wahrheit besser durchscheinend wird. Dieser Versuch ist mir mit einer großen Anzahl von Personen, auch sehr guten Beobachtern, stets ohne weiteres gelungen. Noch eine weitere Beobachtung einer sehr groben Glanztäuschung, bei der das scheinbare Spiegelbild ein wirklicher Körper war, sei mitgeteilt. Durch die mit Wassertröpfchen schwach beschlagenen Fensterscheiben eines D-Zuges sah ich auf einer Fahrt in gebirgiger Gegend auf einer Anhöhe ein weißes Haus, und darunter schien sich eine große Wasserfläche zu befinden. Bei näherem Zusehen zeigte es sich jedoch, daß das vermeintliche Spiegelbild des Hauses ein weißer Kraftwagen war, der ungefähr mit der gleichen Geschwindigkeit wie der Zug in der gleichen Richtung parallel zu ihm auf einer ziemlich tiefliegenden Straße fuhr.

Man könnte nun noch daran denken, die Lichtquelle durch irgendwelche reellen Bilder zu ersetzen, wird dabei aber kaum andere als die beschriebenen Wirkungen erzielen. Auch an virtuelle Bilder wird man denken. Einen Versuch dieser Art hat schon Wundt beschrieben. Er verwendete das an einer Glasscheibe gespiegelte Bild, um an einer dahinterliegenden nicht glänzenden Fläche Glanzeindruck hervorzubringen. Dabei wird der wahre Glanz des Glases einer in Wirklichkeit matten Fläche zugeordnet.

Will man andere Möglichkeiten, unsere Art optischer Täuschungen hervorzubringen finden, so muß man tiefer gehen. Das Problem ist, das Bild einer Lichtquelle oder, was dasselbe ist, eine Lichtquelle vorzutäuschen. Eine Lichtquelle ist nun ein Ort des Raumes, von dem das Licht radial nach allen Seiten ausgeht. In der Lichtfülle, die von einer ausgedehnten Fläche herkommt, sind stets Strahlen enthalten, die sich in einem beliebigen Punkte vor oder hinter dieser Fläche schneiden. Der Eindruck, daß sich an einem solchen Orte eine Lichtquelle befindet, wird nur durch die große Menge anderer Strahlen zerstört. Störendes Licht beseitigt man am einfachsten durch Blenden oder Lichtschirme. In diesem Falle müßten die Blenden so angeordnet sein, daß sie allem Licht, welches nicht von diesem Punkte kommt, den Durchtritt verwehren. Handelt es sich um absorbierende Ebenen (schwarzes Papier), so müssen diese so angeordnet sein, daß sie sämtlich durch diesen betreffenden Punkt gehen. Für eine allseitig begrenzte Lichtquelle müßte man mindestens zwei Scharen von Ebenen nehmen, z. B. zwei Ebenenbüschel, deren Achsen sich in dem betreffenden Punkte senkrecht schneiden. Für röntgendiagnostische Zwecke sind derartige Blenden aus Bleiblech von Bucky[1]) konstruiert worden, um die von dem durch die Röntgenstrahlen getroffenen Körper ausgehende Streustrahlung zu vermeiden. Für unsere Zwecke könnte ein solches Gitter aus schwarzem Papier genügen, auch wenn die Ebenen einander parallel stehen. Die lichtspendende Fläche kann in beliebigem Abstand hinter dem Gitter liegen. Wir haben ein solches Gitter aus 60, je 5 cm breiten und 16 cm langen Papierstreifen hergestellt, die von einer Seite her in Abständen von je 5 mm zur Hälfte eingeschnitten und mit diesen Schlitzen von entgegengesetzten Seiten ineinander gesteckt worden waren. Das ursprünglich parallelwandige Gitter läßt sich leicht zu einem konvexen oder konkaven verbiegen. Schon aus einer Entfernung von einigen Metern (bei nicht zu intensiver Beleuchtung) erweckt dieses Modell vor hellem Hintergrund den Eindruck einer stark glänzenden Fläche, der für größere Entfernungen hauptsächlich beim Bewegen hervortritt. Wesentlich leichter sind derartige Gitter herzustellen, bei denen die Blendenlamellen direkt auf einer diffus reflektierenden Fläche aufsitzen. Dabei können die „Blenden“ außerordentlich schmal sein. So genügt es, etwa ein mattgeschwärztes Drahtnetz oder einen genügend weitmaschig gewebten Stoff dicht auf eine helle Unterlage zu bringen. Vor allem auf gekrümmten Oberflächen rufen derartige Gitter ohne wesentlichen Eigenglanz mehr

[1]) Vgl. H. Küstner, Naturwiss. **11**, 97, 1923.

oder minder lebhaften Glanzeindruck hervor. Man hat häufig Gelegenheit, derartigen falschen Glanz zu beobachten, und vor allem die Textilwarenbranche versteht sich gut darauf, bewußt oder unbewußt sich diese Erscheinung zunutze zu machen.

Sofern die Systeme zwei (meist zueinander senkrechte) Scharen von Blenden besitzen, entsprechen sie genau obigem Papiermodell. Noch häufiger sind aber Flächen anzutreffen, bei denen der Seidenglanz, bzw. der Glanz geriefter Flächen vorgetäuscht wird. Solche gerieften Flächen geben von Lichtquellen gewöhnlich in lange Streifen ausgezogene Bilder. Sehr leicht kann man sich ein dem obigen Gitter entsprechendes herstellen, indem man ein Bündel gleich breiter Papierstreifen in gebogenem Zustand an beiden Enden zusammenklemmt und dann aufbiegt, wobei ziemlich gleichmäßige Zwischenräume zwischen den einzelnen Blättern entstehen. Dieses Gitter verhält sich im Prinzip genau wie das oben beschriebene. Unter den Geweben findet man viele Beispiele von derartigem Bau und ähnlichem Verhalten, wobei die Blenden — in diesem Falle die Fäden — auf einer hellen Unterlage direkt aufsitzen. Auch der „bunte Schiller" der Changeantstoffe kommt auf diesem Wege zustande, wenn auch bei ihm der wahre Glanz der Fäden eine Rolle spielt. Sehr leicht kann man sich auch Modelle dieser Art bauen, bei denen die Blendenlamellen direkt auf der lichtgebenden Fläche aufsitzen. Legt man nämlich abwechselnd verhältnismäßig dicke helle Papierstreifen (weißen Karton) und etwa 1 bis 2 mm breitere dunkle Papierstreifen so aufeinander, daß sie mit der einen Kante alle in einer Ebene liegen (durch Aufklopfen auf eine ebene Unterlage leicht zu erreichen), so erscheint dieses Paket von der anderen Seite auch bei Betrachtung aus nächster Nähe als sehr stark glänzend. Strenge Regelmäßigkeit in der Breite der Streifen ist zur Erzielung eines guten Effektes wesentlich. Ein Modell aus weißen und schwarzen Streifen wurde von verschiedenen Beobachtern und unter verschiedenen Bedingungen für Stahl, Graphit oder lackiertes Holz angesprochen. Besonders schöne Wirkungen erzielt man mit farbigem Untergrund, bei dem ein Eindruck wie von Changeantgewebe oder von den buntschillernden Schmetterlingen erzeugt wird. Merkwürdigerweise scheinen Grün, Blau und Violett sich nicht als Untergrund, sondern nur als Wände zu eignen, während Rot, Orange und Gelb sehr gut für den Boden passen. Sicherer ist der Eindruck natürlich aus einiger Entfernung zu gewinnen, von wo die wahre Struktur nicht allzu deutlich mehr zu sehen ist. Dabei tut man gut, wie sich aus dem Vorausgeschickten ergibt, wegen der fehlenden stereoskopischen Effekte die Modelle zu be-

wegen. Nimmt man helle Wände (breite Streifen) und dunklen Boden (schmale Streifen), so wirkt das Lamellenbündel kaum glänzend. Nach dem gleichen Prinzip läßt sich auch leicht der charakteristische Glanz konzentrisch geriefter Flächen (gedrehter Metallflächen an Gewichtstücken, Schrauben, Perpendikelscheiben der Pendeluhren) nachahmen, indem man die Papierstreifen spiralig aufwickelt, bzw. ein dickes Paket unter gleichmäßiger Verschiebung ihrer Enden gegeneinander aufrollt. Diese gleichmäßige Verschiebung erreicht man durch wiederholtes Zusammenbiegen und Festhalten der so erhaltenen gegenseitigen Lage.

Es ist aber nicht unbedingt nötig, die Struktur auf den Flächen so fein zu machen, daß sie unauffällig wird, man kann sie auch ganz grob bauen und durch rasche Bewegung unerkennbar machen. Am leichtesten läßt sich so der Glanz konzentrisch geriefter Flächen nachahmen. Zu diesem Zwecke braucht man nur dunkle, dem Radius an Höhe proportionale Papierlamellen radiär senkrecht auf eine Kreisscheibe aufzukleben und zwischen sie helle Sektoren als Boden einzufügen[1]). Bei nicht zu langsamer Rotation erhält man den Glanzeindruck stets in überraschender Stärke, eben dadurch, daß man den hellen Boden nur in den Sektoren in der Einfallsebene des Lichtes sieht. So gelang es beispielsweise, einmal unter besonders günstigen Beleuchtungsverhältnissen einem Mechanikermeister, der täglich mit Metallen arbeitete, mit einem solchen Modell den Eindruck von einer Metallscheibe zu erwecken. Auch hier sind farbige Modelle besonders wirksam. Z. B. erhält man bei grünen Wänden auf rotem Boden den Eindruck einer grünen, rotschillernden Fläche, wenn die Beleuchtung gleichmäßig von allen Seiten oder von einem Punkte der Achse her erfolgt.

Auch außerordentlich grob gebaute Systeme solcher Art können unter Umständen als glänzend gesehen werden, und gerade die von Esslen gemachte Beobachtung, die der Anlaß zu vorliegender Studie war, wurde an einem sehr groben System gemacht. Es handelte sich um ein Getreidefeld mit den grünen, in exakten Drillreihen stehenden jungen Saatpflanzen auf rotem Boden. Der günstige Umstand, der hier den Eindruck einer grünen, rotglänzenden Fläche zustande kommen ließ, war wohl die Tatsache, daß die Beobachtung vom fahrenden Zuge aus gemacht wurde. Dabei wurde durch die rasche Bewegung und die große Entfernung die wahre Struktur verschleiert. Angesichts der zuvor erörterten Wichtig-

[1]) Diese Struktur ist durchaus analog der auf der Unterseite des Hutes von einem Blätterpilze. Dort ist sie oft regelmäßig genug, um ohne Bewegung starke Glanztäuschung zu bewirken.

keit der Bewegungen für das Zustandekommen räumlicher Eindrücke und der geringen stereoskopischen Unterschiede bei den großen Entfernungen (mindestens 20 m), wird man sich wohl kaum der Ansicht verschließen können, daß das stereoskopische Sehen hier eine geringe Rolle spielte, und ein Einäugiger diese Beobachtung ebenso gut hätte machen können[1]).

Es ist auch möglich, bei diesen und den vorherbeschriebenen Modellen Boden und Lamellen von der gleichen Farbe zu machen, und die Helligkeitsunterschiede durch Beleuchtung hervorzurufen. Auch die durch seitliche Beleuchtung hervorgebrachten Helligkeitsunterschiede der Wände untereinander können starke Glanzeindrücke hervorbringen. Diese Licht- und Schattenwirkungen erwecken gewöhnlich den Eindruck von Seidenglanz. Sie können bei den Modellen mit verschiedenen Farben auf Boden und Lamellen auch Glanz in der Farbe der Lamellen hervorrufen. Ein Rotationmodell mit schwarzen Lamellen auf schwarzem Boden, welches wir bauten, zeigte bei starker einseitiger Beleuchtung genau das Aussehen wie der Boden eines Zylinderhutes.

Es liegt nun nahe, Modelle zu bauen, bei denen nicht gerade ebene Gebilde, wie Papierstreifen, auf den glänzend erscheinenden Flächen angebracht sind, sondern lineare. Wenn es auch nicht leicht ist, derartige Modelle zu bauen, so hat man doch häufig genug Gelegenheit, sie in ihrer Wirksamkeit zu beobachten. Gerade unter den Textilwaren finden wir wieder häufig sehr schöne Beispiele. Es gibt Gewebearten (z. B. sog. Changeantsamt), bei denen dunkle Fasern senkrecht auf einem hellen Untergrund stehen; und wenn auch die Fasern an sich völlig matt sind, so erscheint doch der Stoff — wenigstens aus größerer Entfernung — stark glänzend. Zuweilen sieht man auch Pelzimitationen, bei denen starker Pseudoglanz durch die nur am Grunde dunklen, an den Spitzen aber hellen Fasern erzeugt wird. Auch an Tieren (z. B. Raupen) mit heller Haut und dunklen Haaren oder umgekehrt kann man gelegentlich entsprechende Beobachtungen machen.

Betrachten wir nun einmal ein analoges System aus extrem groben räumlichen Gebilden (Fig. 1). Dabei fällt auf, daß nicht nur die wie beim Lamellengitter Seitenwände, sondern auch die Vorderflächen wesentlich zum Abblenden beitragen (in Richtung B). Man könnte auf den Gedanken kommen, einmal die Seitenwände völlig wegzulassen und nur Vorder- und Hinterflächen stehen zu lassen (Fig. 2). Man sieht, daß

---

[1]) Graeper (Naturwiss. **10**, 1056, 1922) schrieb dem stereoskopischen Sehen bei dieser Beobachtung den ausschlaggebenden Einfluß zu.

jetzt eine der bisher besprochenen Wirkung ähnliche resultiert, indem das System wiederum den Durchblick in lotrechter Richtung (Richtung A) gestattet und daneben nicht mehr (Richtung B). Zum Unterschied gegen vorher ist ein derartiges Gitter bei größerer Abweichung wieder durchsichtig (Richtung C), bei noch größerer wieder undurchsichtig usw. Die Möglichkeiten, solche Systeme zu beobachten, sind äußerst mannigfaltig und häufig, so daß gestattet sei, auch einige nicht gerade glanzvortäuschende zu erwähnen. Schon sehr grobe Systeme, wie zwei hintereinander stehende Zäune, verhalten sich so. Beim Vorbeigehen oder Fahren sieht man dunkle Schatten durch sie hindurchhuschen, die sich meist in der gleichen Richtung bewegen, wie der Beobachter. Nur wenn das vordere Gitter auch in der Projektion in die Bildebene eine kleinere Periode hat, als das entferntere,

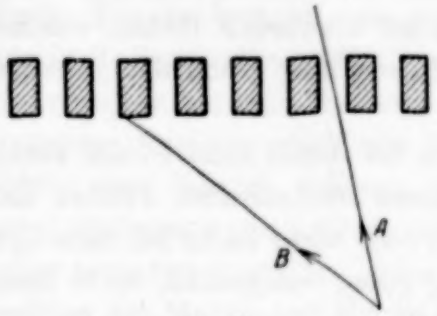


Fig. 1.

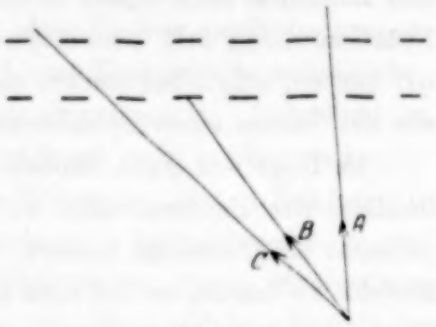


Fig. 2.

kehrt sich dies um[1]). Derartige Anordnungen können als gute Modelle für zwei interferierende Wellenzüge dienen. Auch eine Anzahl Gegenstände des täglichen Gebrauches, wie Körbe aus grobem Geflecht, Behälter aus Drahtnetz usw., zeigen dies Verhalten sehr schön. In besonders überraschender Form erhielt ich derartige „Interferenzstreifen" beim Anfertigen eines Kollodiumabzuges von einem Rowland-Gitter, als die Kollodiumhaut sich gerade gelöst und etwas verzogen hatte. Schließlich sei noch erwähnt, daß der unangenehme Eindruck, den stark streifige Muster auf das Auge machen, zum Teil jedenfalls auf eine derartige Interferenz des wirklichen Musters mit den Nachbildern im Auge bei den unwillkürlichen Bewegungen zurückzuführen ist. Dadurch entstehen Schwankungen in der Gesamthelligkeit der Fläche, die die Empfindung des Flimmerns auslösen.

---

[1]) Etwas komplizierter ist das von Burmester (Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss., München 1914, S. 141) behandelte Staketphänomen, bei dem sich die Überkreuzungsflecken von den Latten eines Zaunes mit den Speichen eines dahinter rollenden Rades zeitlich zu Kurven aneinanderreihen.

Solche Doppelgitter erwecken häufig auch Glanzeindrücke bei völliger Mattheit des Materials. Als Beispiele können zwei aufeinander liegende Drahtnetze oder doppelt gelegter Voilestoff dienen. Die hellen und dunklen Flecken bilden dabei gewöhnlich sog. Moireefiguren. An Stelle zweier Gitter kann man auch ein Gitter und sein Spiegelbild oder ein Gitter und seinen Schatten verwenden. Vor allem bei Beleuchtung mit einer punktförmigen Lichtquelle erweckt ein Drahtnetz auf weißem Papier den Eindruck des Glanzes, ebensogut wie die an den Kleidungsstücken häufig zu beobachtende Kombination eines dunklen Voilestoffes vor hellem Untergrund. Zur Demonstration für ein größeres Publikum eignen sich vor allem besonders weitmaschige Gewebe (z. B. Erbstüll), von denen man ein größeres Stück vor dem Projektionsschirm mit der Bogenlampe beleuchtet. Der Pseudoglanz kann so stark sein, wie der einer Glasscheibe.

Bei dieser Art von scheinbar glänzenden Systemen kann man häufig auch Stellen beobachten, an denen die hellen bzw. dunklen Flecken umgekehrt wandern, wie man sich selbst bewegt. Sie entsprechen also vor der Fläche gelegenen Spiegelbildern, rufen den Glanzeindruck aber ebenso gut hervor, wie die anderen. Als zusammenfassendes Kriterium dieser und vieler der zuvor besprochenen Fälle von Glanztäuschungen kann man die Tatsache ansehen, daß (bei Veränderungen des Beobachtungsortes oder bei Bewegungen der Fläche oder bei Bewegungen der Lichtquelle) helle, evtl. farbige Flecke auf einer Fläche sich bewegen. Diese Flecke werden als Spiegelbilder gedeutet, weil sie nicht an einen Ort in der Fläche gebunden sind. Die Ähnlichkeit mit den dahinter liegenden Spiegelbildern besteht manchmal nur in der Beweglichkeit. Das beste Beispiel dafür ist wohl der „glänzende Schatten“. Läßt man das Licht einer annähernd punktförmigen Lichtquelle (Bogenlampe) derart auf eines der durchsichtigen Modelle vor hellem Schirm auffallen, daß viel Licht hindurchtritt, und bewegt das Modell, wobei in seinem Schatten starke Helligkeitsveränderungen auftreten, so hat man deutlich den Eindruck des Glänzens. Die Ähnlichkeit der hellen Flecken mit Spiegelbildern hinter der Fläche besteht hier nur noch in der Beweglichkeit bei Bewegungen des Gegenstandes. Ähnlich beobachtete Wund[1]) das Entstehen des Glanzeindruckes bei dem erwähnten Versuch mit dem Spiegelbild an der Glasscheibe, auch wenn das Spiegelbild und die glänzend erscheinende Fläche in einer Ebene lagen, das Spiegelbild sich aber bewegte. Ebenso wie hier wird durch den „glänzenden Schatten“ schlagend bewiesen, daß das Stereosehen durch-

[1]) W. Wundt, Pogg. Ann. **116**, 627, 1862.

aus nicht immer den Glanzeindruck vermittelt, da ja beiden Augen der gleiche Anblick geboten wird. Einen sehr ähnlichen Fall von Glanztäuschung kann man an Getreidefeldern beobachten, wenn der Wind die Ähren umlegt und teils ihre anders gefärbte Unterseite, teils die Halme unseren Blicken freimacht. Natürlich spielt der echte Glanz der Grannen, der Halme und der Blätter auch eine Rolle.

Noch besser als diese Schattenbilder werden natürlich die bewegten Bilder bei kinematographischen Vorführungen imstande sein, Glanzeindrücke zu vermitteln, ebenso wie es für die Raumeindrücke erörtert wurde.

Zusammenfassung.

1. Physikalisch bedeutet der Glanz quantitativ oder qualitativ unvollkommene reguläre Reflexion.

2. Glanzeindruck hat man stets, wenn man den Eindruck von einer Fläche und einem durch sie entstandenen Spiegelbild hat. Dieser Eindruck ist gleichbedeutend mit dem Urteil, daß das als Spiegelbild Betrachtete nicht an einen Ort der Fläche gebunden ist, sondern sich in irgend einer Beziehung wie dahinterliegend verhält. Man erhält diese Erkenntnis

I. durch die entsprechende Verteilung von Hell, Dunkel und Farbe,

II. durch die Verschiedenheit der Lage des als Spiegelbild Betrachteten

a) von verschiedenen Standorten aus (Parallaxe)

α) gleichzeitig durch stereoskopische Wirkungen,

β) nacheinander bei Veränderungen des Beobachtungsortes,

b) bei Bewegungen der Körper,

c) bei Bewegungen der Lichtquellen,

d) im Falle von Täuschungen bei beliebigen Bewegungen, die als Veränderungen der Art b) und c) gedeutet werden können,

— die letzteren drei Fälle ermöglichen die Beobachtung und die Demonstration einer Reihe von Glanztäuschungen auch auf größere Entfernungen hin —,

III. durch die Empfindung von der Akkommodationsanstrengung oder von der Augenkonvergenz.

3. Eine Reihe von Beobachtungen und aus 1. und 2. abgeleiteten Versuchen über Glanztäuschungen bestätigt obige Auffassung. Die leicht auch objektiv zu demonstrierenden Versuche bestehen in Glanztäuschungen

a) an durchscheinenden Flächen mit wirklichen Lichtquellen dahinter,

b) an durchsichtigen wabenförmigen Gitterblenden aus Papierlamellen oder an Bündeln gleichmäßig aufgeblätterter Papierstreifen,

c) an irgendwelchen genügend weitmaschigen dunklen Drahtnetzen oder Geweben auf hellem Untergrund,

d) an Geweben mit parallelen dunklen Fäden auf heller Unterlage oder an Paketen abwechselnd breiter dunkler und heller schmaler Papierstreifen (bei Farbenunterschieden bunter Schiller),

e) an rotierenden Scheiben mit radialen nach außen höher werdenden Papierlamellen auf hellem oder andersfarbigem Untergrund bei symmetrischer Beleuchtung,

f) an einfarbigen Modellen der Art d) und e) bei seitlicher Beleuchtung,

g) an Geweben oder anderen Systemen mit dunklen aufrechten Fasern auf hellem Untergrund,

h) an zwei hintereinander stehenden Gittern (Drahtnetzen, Geweben) bzw. an einem Gitter und seinem Schatten,

i) an dem Schatten der durchsichtigen Modelle (Wabengitter, Papierstreifenbündel, Doppelgitter).

Über die Einwände von A. H. Bucherer[1]) und die Bemerkungen von K. Popoff[2]) zu meiner Arbeit: Die Gravitation und das Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung[3]).

Von **G. Maneff** in Sofia.

(Eingegangen am 29. Mai 1925.)

Es wird gezeigt, daß die erwähnten Einwände auf einer Verschiedenheit des Standpunktes, nicht auf einem Irrtum beruhen.

In den Bemerkungen von Bucherer und Popoff finden wir Deutungen und Schlüsse, die den Methoden und Schlüssen, die ich in meiner Arbeit durchgeführt habe, nicht entsprechen. Deshalb werde ich auf jene Besonderheiten hinweisen, die meinen Gesichtspunkt von den ihrigen unterscheiden: die Standpunkte beider scheinen in gewisser Hinsicht identisch.

1. Ich versuche zuerst die Maxwell-Lorentzsche Elektrodynamik auch auf das Gravitationsfeld zu erweitern. Auf Grund des Reaktionsprinzips und des Postulats von der Schwere der Energie wird auch der elektromagnetischen Energie eine gewisse schwere Masse im Gravitationsfeld zugeschrieben. Diese Masse muß ermittelt werden und in unserer Arbeit wird sie durch den Ausdruck (6) gegeben. Daraus folgt natürlich nicht, daß die elektromagnetische Energie von den äußeren Kräften abhängig ist, da es nach der Lorentzschen Theorie keine Kräfte gibt, die seitens der elektromagnetischen Energie auf den unbeweglichen Äther wirken. Andererseits ist eine Wirkung seitens des Gravitationszentrums auf die elektromagnetische Energie unmöglich, da nach den Lorentzschen Grundgleichungen eine Übertragungsgeschwindigkeit $> 3.10^{10}$ cm/sec ausgeschlossen ist. Aus dem Standpunkt, daß sowohl die Kräfte von der elektromagnetischen Energie auf das Vakuum, als auch umgekehrt nicht vorhanden sind, folgt, daß wir unsere Formel $mc = \text{const}$ anwenden können und für den Wert von c den Ausdruck (8) erhalten. Das Gravitationsfeld ist in bezug auf Masse und Geschwindigkeit nicht homogen und zieht die elektromagnetische Energie mit sich; es ist ein Weylsches Führungsfeld[4]).

---

[1]) A. H. Bucherer, ZS. f. Phys. **32**, 406, 1925.
[2]) K. Popoff, ebenda, S. 403.
[3]) G. Maneff, ebenda **31**, 786, 1925.
[4]) H. Weyl, Die Naturwissenschaften **12**, 197, 1924.

Um das begreiflicher zu machen und um ein physikalisches Modell für die Existenz der schweren und trägen Masse im Gravitationsfeld zu geben, müssen wir annehmen, daß durch die Wirkung des Gravitationszentrums der Äther deformiert wird, was dem Lorentzschen unbeweglichen Äther nicht widerspricht. Natürlich ist diese Annahme ohne jegliche Bedeutung für die Schlußfolgerungen; sie ist nur ein Modell, durch welches die Maxwellschen Spannungen ihren physikalischen Sinn erhalten und wodurch wir uns auch erklären, warum wir, dem Postulat von der Schwere der Energie zufolge, der elektromagnetischen Energie eine schwere und folglich auch gleich große träge Masse zuschreiben.

Wie Hasenöhrl den Fall der elektromagnetischen trägen Masse für alle Arten der Energie verallgemeinert, so wird auch durch das Postulat von der Schwere der Energie die schwere Masse für alle Energiearten verallgemeinert, oder das Führungsfeld existiert auch für Energien, die sich mit einer Geschwindigkeit $< c$ fortpflanzen; das wird in unserer Arbeit durch den Ausdruck (8′) gegeben. Wenn wir deshalb eine Bewegung unter dem Einfluß des Gravitationszentrums haben mit einer Geschwindigkeit, die klein ist im Vergleich zu c, wie es mit den Planeten und den Körpern auf der Erdoberfläche der Fall ist, so müssen wir außer den Einfüssen, die aus der Newtonschen Mechanik bekannt sind, noch den Einfluß des Führungsfeldes berücksichtigen, oder, wie wir es in unserer Arbeit nennen, des selbständigen Gravitationsfeldes.

Dessen ungeachtet müssen wir, wenn wir die Newtonsche Kraft in bezug auf einen Planeten anwenden, in Erwägung ziehen, daß hier die Masse der Planeten durch die Masse seiner Energie vergrößert sein wird, und deshalb resultiert die nachträgliche Störungskraft, durch (18) ausgedrückt, was die Form des Newtonschen Gesetzes ändert. Dann würden auch die Schlüsse (5) und (6) nicht richtig sein, denn dort müßte man die neue Form der Newtonschen Kraft (19) anwenden. Das wird aber nur die Glieder beeinflussen, die c^4 im Nenner haben, was ohne jegliche Bedeutung für die Anwendung derselben Formeln (5) und (6) bei unseren Betrachtungen ist.

2. Da Bucherer und Popoff meine Darlegungen über radiale Masse und radiale Geschwindigkeit erörtern, erscheint es mir wünschenswert, für diesen Fall einen Überblick über den Gang meiner Betrachtungen zu geben.

Bucherer[1]) leitet den Begriff der transversalen und radialen Masse im Gravitationsfeld aus denselben Begriffen in einem elektromagnetischen

[1]) A. H. Bucherer, ZS. f. Phys. **26**, 188, 1924.

Felde her. Die von uns erhaltenen radialen und transversalen Massen haben nicht dieselbe Bedeutung. Da sowohl die Masse als auch die Geschwindigkeit in verschiedenen Punkten des Gravitationsfeldes variiert, stellen wir uns die Aufgabe, jene Geschwindigkeit oder Masse zu finden, die wir haben würden, wenn im ersten Falle die Masse, im zweiten die Geschwindigkeit konstant blieben. Es ist klar, daß diese Masse und diese Geschwindigkeit fiktiv sind, doch sind sie für uns von großer Bedeutung. Im Gravitationsfeld variieren, wie schon erwähnt, sowohl die Geschwindigkeit als auch die Masse; bei Anwesenheit aber einer von diesen fiktiven Größen bleibt die eine von ihnen konstant, und nur die andere ist veränderlich: das erlaubt uns, leicht zu den Begriffen und Schlußfolgerungen der klassischen Mechanik überzugehen. So z. B. sind wir durch die fiktive radiale Geschwindigkeit imstande, mittels des Huygensschen Prinzips direkt die totale Ablenkung des Strahles im Gravitationsfeld zu finden (hier bleibt die Masse unverändert).

Durch die radiale Masse und Geschwindigkeit kann auch die Gesamtverschiebung des Perihels eines Planeten erhalten werden. Das ist nicht in unserer Arbeit gegeben. Um einerseits die Rolle der fiktiven Größen besser zu illustrieren und andererseits die Betrachtungen der Perihelbewegung sicherer zu machen, schildern wir es kurz.

Im Newtonschen Gesetz führen wir für die Masse m den Ausdruck (22) (angenähert) ein, weil die Newtonsche Kraft in radialer Richtung wirkt. Dann ist

$$F = -\frac{\varkappa M m_0}{r^2}\left(1 + \frac{2\varkappa M}{c^2 r}\right). \tag{I}$$

Hieraus ergibt sich das Potential

$$U = -\frac{\varkappa M m_0}{r}\left(1 + \frac{\varkappa M}{c^2 r}\right). \tag{II}$$

Dann erhält das Gesetz von der Erhaltung der Energie

$$v^2 = -2U + h \tag{III}$$

die Form

$$v_0^2\left(1 - \frac{4\varkappa M}{c^2 r}\right) = -2\frac{\varkappa M}{r}\left(1 + \frac{\varkappa M}{c^2 r}\right) + h, \tag{IV}$$

wo wir für die Geschwindigkeit die radiale Geschwindigkeit setzen und für das Potential den Ausdruck aus (II).

Wir ziehen auch das Gesetz von der Erhaltung der Flächen in Betracht. Wenn man (I) und (IV) zusammen auflöst, erhält man die totale Verschiebung. Die Auflösung selbst, wie auch die damit verbundenen

Überlegungen sind den Einsteinschen Gedankengängen [1]) auf Grund der Folgerungen der allgemeinen Relativitätstheorie ähnlich.

Hier ist es zweckmäßig, darauf aufmerksam zu machen, daß die Geschwindigkeit (8') im Gravitationsfeld nur einen störenden Charakter hat Für ein Projektil auf der Erdoberfläche kann mit einem Fehler, der experimentell nicht nachweisbar ist, (III) anstatt (IV) angewandt werden.

3. In seiner Theorie geht Bucherer von einem Standpunkt aus, der von dem meinigen verschieden ist. Er faßt die Wirkung auf die Lichtquanten auf als solche seitens der Schwerkraft auf die Materie, ohne vorher zu einem Führungsfeld zu kommen, wie es bei uns ist. Es scheint mir, daß auch Popoff, ohne es irgendwo deutlich ausgedrückt zu haben, denselben Gedankengang meint. Es ist klar, daß bei einer solchen Behandlung meine Arbeit nicht richtig aufgefaßt werden kann. Dieser Unterschied in den Gesichtspunkten tritt besonders klar zutage bei der Deutung des Ausdruckes

$$E = E_0 \left(1 + \frac{\varkappa M}{c^2 r}\right).$$

In unserer Arbeit wird ausdrücklich erwähnt, daß diese Gleichung sich nur auf die kinetische Energie in den verschiedenen Punkten des Gravitationsfeldes bezieht, dagegen bezieht sich der entsprechende Ausdruck von Bucherer (mit verändertem Vorzeichen des zweiten Gliedes rechts) allgemein auf die Energie des Lichtquantums. Wenn mein Resultat nach den Prämissen Bucherers gedeutet wird, so wird nicht dieser allein, sondern auch (11) in meiner Arbeit, wie auch (2a) von Einstein [2]), eine Violettverschiebung anstatt einer Rotverschiebung zur Folge haben. Wenn man aber in Betracht zieht, daß diese Ausdrücke sich auf die kinetische Energie des emittierenden Elektrons beziehen, so wird in einem kräftigeren Gravitationsfeld ein Teil der Energie dieses Elektrons, infolge der schwereren ihm zugeschriebenen Masse, in Form von Potentialenergie gebunden werden, und die Schwingungszahl der emittierten Spektrallinie im Vergleich mit derjenigen der entsprechenden Spektrallinie in einem schwächeren Gravitationsfeld wird kleiner ausfallen. Übrigens unterscheidet sich unsere Ableitung der Formel (11) von der Einsteins nur dadurch, daß wir an Stelle des Äquivalenzprinzips das Postulat von der Schwere der Energie annehmen, und

---

[1]) A. Einstein, Berl. Ber. 1915, S. 831.
[2]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **35**, 898, 1911.

anstatt mit Uhren zu operieren, von dem Quantensatz Gebrauch machen. Die Frage der Rotverschiebung ist in unserer Arbeit sehr kurz erörtert, da die Erklärung nach der Einsteinschen Gleichung (2a) sich vollständig auf unsere Gleichung (11) überträgt.

Nicht nur in diesem Punkte, sondern auch in allen anderen steht unsere Darstellung, trotz ihrer Verschiedenheit hinsichtlich der Fundamentalbegriffe und der angewandten Methoden, der allgemeinen Relativitätstheorie nach Art von Bearbeitung und Gedankengang näher als der von Bucherer entwickelten Theorie. Darum stimmen auch die von uns erhaltenen Resultate und ihr ganzer Sinn mit den Einsteinschen Resultaten überein; nur das kosmologische Problem macht eine Ausnahme.

Schlußfolgerung. Meine Arbeit „Die Gravitation und das Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung“ enthält weder einen verhängnisvollen Rechenfehler, wie Bucherer behauptet, noch eine unrichtige Interpretation der klassischen Resultate, wie Popoff behauptet; nur wird sie von diesen Herren von einem ganz anderen Standpunkt als dem unserigen aus betrachtet.

Sofia, Physikalisches Institut der Universität, 25. Mai 1925.

Bremsstrahlung und Comptonsche Streustrahlung.

Von **Gustav Mie** in Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 6. Juni 1925.)

Die Lichtemissionstheorie von Bohr, Kramers, Slater führt nur dann zu einer Erklärung der Röntgenbremsstrahlung, wenn auch die freien Elektronen verschiedene innere Zustände annehmen können, wenn sie in allen höherwertigen Zuständen nach dem Bohrschen $h\nu$-Gesetz strahlen und nur im stabilsten Zustand nicht strahlen. Die Bremsstrahlung wird durch Stöße erster Art hervorgerufen, welche die freien Elektronen des Kathodenstrahls selber anregen. Die Comptonsche Streustrahlung ist die Fluoreszenzstrahlung der durch optische Resonanz angeregten freien Elektronen. Strahlen sie ungestört zu Ende, so geben sie die „Rückstoß-Elektronen", werden sie aber in der Strahlung durch einen Stoß zweiter Art unterbrochen, so geben sie die schnell bewegten „Photo-Elektronen".

Als ein Mangel der schönen Theorie der Lichtemission von Bohr, Kramers, Slater[1]) muß es erscheinen, daß sie, wie man meinen könnte, mit dem Vorhandensein der Bremsstrahlung nicht in Einklang zu bringen ist. Die extreme Quantentheorie kennt diese Schwierigkeit nicht. Wenn ein mit großer Geschwindigkeit in ein Atom eindringendes Elektron von dem Atomkern veranlaßt wird, eine hyperbelartige Bahn zu beschreiben, so kann es plötzlich auf eine hyperbolische Bahn von geringerer Energie oder sogar auf eine elliptische Bahn überspringen. Dann emittiert es im Moment des Überspringens die Energiedifferenz als Bremsstrahlung. Nun besteht der Unterschied der neuen Theorie von Bohr, Kramers, Slater gegen die extreme Quantentheorie darin, daß angenommen wird, die Strahlung erfolge nicht im Moment des Überspringens, sondern das Elektron strahle während der ganzen Zeit vor dem Sprunge, während es sich noch auf der höheren Bahn bewegt, und im Moment des Überspringens höre die Strahlung auf. Wie sollte es aber möglich sein, diese Auffassung auf die Bremsstrahlung anzuwenden? Solange das Elektron sich noch gleichförmig geradlinig bewegt, strahlt es sicherlich nicht. Man muß also annehmen, daß die Strahlung sich erst einstellt, wenn der Einfluß des Atomkerns bemerkbar geworden ist, wenn sich also die Bahn hyperbelartig zu krümmen beginnt. Aber die kurze Zeit, während welcher das Elektron in der Nähe des Kernes auf der Hyperbelbahn bleibt, kann unmöglich genügen, um einen langen Wellenzug entstehen zu lassen, wie er durch die Tatsache der kurzwelligen Grenze des Spektrums gefordert wird. So bleibt das Bremsspektrum ein Rätsel.

[1]) N. Bohr, H. A. Kramers, J. C. Slater, ZS. f. Phys. **24**, 69, 1924.

Aus dieser Schwierigkeit kommt man heraus, wenn man endgültig das Vorurteil fahren läßt, ein Elektron sei ein letztes unveränderliches Teilchen, ein Atom im Sinne Demokrits. Dieses Vorurteil ist schon mit der Tatsache, daß die Strahlung des an ein Atom gebundenen Elektrons eine ganz andere Periode hat als seine Bewegung, nicht zu vereinen. Die Elektronen im Atom fungieren nicht infolge ihrer Bewegung, sondern noch neben ihrer Bewegung als Oszillatoren. Wir wollen im folgenden die einzige Voraussetzung machen, daß auch das freie Elektron, fern von jedem Atom, ein Oszillator sein kann, und wir wollen, indem wir uns im übrigen streng an die Theorie von Bohr, Kramers, Slater anschließen, alle Konsequenzen entwickeln, die sich aus dieser Voraussetzung ergeben.

Das freie Elektron, fern vom Atom, kann in sich verschiedene Zustände annehmen, bei denen es einen verschiedenen Gehalt an innerer Energie hat. In den gewöhnlichen Elektronenstrahlen ist es im stabilsten Zustand, es strahlt nicht; in seinen höherwertigen Zuständen strahlt es nach dem Bohrschen $h \cdot \nu$-Gesetz, um nach einer gewissen Verweilzeit, die statistisch um einen bestimmten, von ν abhängenden Mittelwert schwankt, in den stabilen Zustand zurückzusinken. Im Unterschied gegen die an Atome gebundenen Elektronen kann das freie Elektron eine kontinuierlich Folge von Zuständen annehmen, dementsprechend durchläuft seine Strahlung ein kontinuierliches Spektrum.

Wenn ein Elektron, das sich im stabilsten Zustand befindet, mit einer großen relativen Geschwindigkeit $v = \beta \cdot c$ auf ein Atom auftrifft, so kann es von diesem einen Stoß erster Art erleiden, welcher die Bewegungsenergie $m_0 \cdot c^2 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right) = \varepsilon$ plötzlich in innere Energie umwandelt und das Elektron in einen höherwertigen Zustand versetzt. Von nun an strahlt es einen Wellenzug von der Frequenz ν aus: $h \cdot \nu = \varepsilon - u$, wo u den Rest an Bewegungsenergie bedeuten soll, der dem Atom und dem Elektron zufolge der Gültigkeit des Impulssatzes nach dem Stoß noch zukommt[1]). Es strahlt so lange mit konstanter Stärke,

[1]) Sicherlich hat das angeregte Elektron nicht nur die eine Möglichkeit, auf den stabilsten Zustand zurückzugehen. Es kann darüber hinausgehen, indem es von dem Atom auf einer Ellipsenbahn eingefangen wird, es kann aber auch einen etwas kleineren Sprung machen und zunächst in einem Zwischenstadium vor Erreichung des stabilsten Zustandes enden. Dementsprechend ist jedenfalls auch die Strahlung des angeregten Elektrons nicht rein monochromatisch. Aber wir dürfen wohl annehmen, daß die Hauptenergie der Strahlung auf einen ziemlich schmalen Spektralstreifen beschränkt ist, und daß sie an der im Text angegebenen

bis es entweder nach Ablauf der natürlichen Verweilzeit in seinen stabilsten Zustand zurückfällt, oder bis es, schon vorher, durch einen Stoß zweiter Art seiner Schwingungsfähigkeit beraubt wird und wieder kinetische Energie gewinnt. Außerdem kann das Elektron auch, wie schon bekannt ist, Stöße ausführen, bei denen das gestoßene Atom die Energie aufnimmt oder abgibt. Die atomanregenden Stöße sind es, welche schließlich zur Entstehung von Wärme führen. Denn ein angeregtes Atom kann von einem anderen Atom einen Stoß zweiter Art erleiden, durch welchen seine innere Energie in Energie der gewöhnlichen Wärmebewegung verwandelt wird. Je mehr also die Stöße überwiegen, bei denen die Energie von den Atomen aufgenommen wird, um so mehr überwiegt die aus der kinetischen Energie des Kathodenstrahls entstehende Wärme über die als Bremsstrahlung weggehende Energie. Aus der geringen Ausbeute an Bremsstrahlung ist zu ersehen, daß die atomanregenden Stöße immer weit über die elektronanregenden Stöße überwiegen. Mit größer werdender Geschwindigkeit nehmen die wirksamen Stöße der Elektronen im ganzen ab, aber die atomanregenden Stöße mehr als die elektronanregenden, denn die Ausbeute an Bremsstrahlung nimmt mit wachsender Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen bekanntlich beträchtlich zu. In demselben Sinne wirkt auch der Umstand, daß zugleich mit den elektronanregenden Stößen erster Art infolge der immer geltenden Reziprozitätsgesetze[1]) die Stöße zweiter Art, welche den Elektronen das Strahlungsvermögen rauben, seltener werden. Die Elektronen, die einmal angefangen haben zu strahlen, haben deswegen durchschnittlich mehr Zeit zur Verfügung und strahlen so größere Energiemengen aus. An Atomen von höherer Atomnummer finden sowohl atomanregende wie elektronanregende Stöße häufiger statt als an Atomen von kleinerer Nummer, aber die Zunahme der elektronanregenden Stöße mit der Ordnungszahl des Atoms ist größer als die der atomanregenden. Denn trotz der häufigeren Störung der strahlenden Elektronen nimmt die Bremsstrahlung mit der Atomnummer zu. An einer gasförmigen Antikathode muß die Ausbeute an Bremsstrahlung größer sein als an einer festen oder einer flüssigen Antikathode aus demselben Stoff. Denn bei demselben Verhältnis der Häufigkeit atomanregender Stöße zu der Häufigkeit elektronanregender Stöße sind

---

Stelle ν ein stark hervortretendes Maximum hat. Für die erste angenäherte Beschreibung genügt es daher, wenn wir, wie es im folgenden geschieht, so rechnen, als ob die Strahlung monochromatisch von der Schwingungszahl ν wäre.

[1]) Man vergleiche hierzu die Untersuchung von O. Klein und S. Rosseland, ZS. f. Phys. 4, 46, 1921.

die Zwischenzeiten, in denen die Elektronen Gelegenheit haben auszustrahlen, in einem Gase viel größer. Folglich muß die Energie der Bremsstrahlung von einem Gase verhältnismäßig groß sein. Vielleicht ist diese merkwürdige Folgerung unserer Theorie einer experimentellen Prüfung zugänglich [1]).

Aus der Strahlungstheorie von Bohr, Kramers, Slater folgt weiter, daß die freien Elektronen genau so gut wie die an Atome gebundenen Strahlung absorbieren und dadurch zu einer Fluoreszenzstrahlung angeregt werden können. Aber sie resonieren nicht nur auf einzelne scharf bestimmte Frequenzen, sondern auf ein kontinuierliches Spektrum. Ein an ein Atom gebundenes Elektron absorbiert erst die einzelnen Spektrallinien der Hauptserie bis zur Grenze ν_{ion}, und von da ab kontinuierlich $\nu > \nu_{\text{ion}}$. Man kann sich von hier an das ganze absorbierte Quant $h \cdot \nu$ in zwei Summanden zerlegt denken: $h \cdot \nu = h \cdot \nu_{\text{ion}} + h \cdot \nu_0$, wovon der erste die Ionisierungsenergie, der zweite die von dem freien Elektron absorbierte Energie bedeutet. Jedoch hat diese Zerlegung von $h \cdot \nu$ keinen tieferen Sinn als irgend eine willkürliche Zerlegung eines durch Resonanz absorbierten Lichtquants $h \cdot \nu_A^B$ in zwei Summanden $h \cdot \nu_A^C + h \cdot \nu_C^B$, wo C ein quantenmäßig mögliches Zwischenstadium zwischen A und B bedeutet. Das Elektron absorbiert aber nicht nur die Energie, sondern auch den Impuls des Lichtstrahls $h \cdot \nu/c$, und hier gewinnt die Zerlegung in die zwei Summanden Bedeutung. Der Impuls $h \cdot \nu_{\text{ion}}/c$ kommt dem ganzen Atom mit seiner großen Masse zugute, der Rest $h \cdot \nu_0/c$ wird dagegen von dem freien Elektron allein aufgenommen. Das freie Elektron bekommt also eine Bewegung in der Richtung des absorbierten Lichtstrahls mit einer ganz bestimmten, aus der Größe von ν_0 zu berechnenden Geschwindigkeit $v = \beta \cdot c$. Während es sich so fortbewegt, strahlt es zugleich eine Fluoreszenzstrahlung aus, deren Frequenz wir ν' nennen wollen. In dem Augenblick, wo es nach Ablauf der Verweilzeit in seinen stabilsten Zustand zurücksinkt, bekommt es wiederum einen Stoß. Die Richtung dieses zweiten Stoßes ist von Fall zu Fall sehr verschieden. In einem mit dem strahlenden Elektron mitbewegten Koordinatensystem ist die Häufigkeit irgend einer Richtung $\mathfrak{R}'$ des zweiten Stoßes proportional mit der Intensität der in der entgegengesetzten Richtung $-\mathfrak{R}'$ ausgesandten Strahlung. Wäre beispielsweise die Strahlung kugelsymmetrisch, so würde für den zweiten Stoß jede Richtung in dem mitbewegten Koordinatensystem gleich oft vorkommen. Die Größe des

[1]) Im Freiburger Institut ist eine Untersuchung hierüber schon im Gange.

Impulses ist in dem mitbewegten Koordinatensystem in jeder Richtung dieselbe, nämlich $h \cdot \nu'/c$. Wir wollen die dem zweiten Stoße entsprechende Geschwindigkeit in dem mitbewegten Koordinatensystem mit $v' = \beta' \cdot c$ bezeichnen. Die drei Größen β, ν', β' müssen sich aus ν_0 dadurch ergeben, daß man die Gesetze von der durchschnittlichen Erhaltung der Energie und des Impulses mathematisch formuliert.

I. Wir bezeichnen mit ε die Energiestufe, um welche die innere Energie des Elektrons in dem Augenblick springt, wo es den höherwertigen Zustand annimmt. Dann gelten in dem Koordinatensystem, in welchem das Elektron vor dem Sprung ruht, die beiden Gleichungen:

$$h \cdot \nu_0 = \frac{m_0 c^2 + \varepsilon}{\sqrt{1 - \beta^2}} - m_0 c^2 \quad \text{(Energiesatz)}, \tag{1}$$

$$h \cdot \nu_0 = \frac{m_0 c^2 + \varepsilon}{\sqrt{1 - \beta^2}} \cdot \beta \quad \text{(Impulssatz)}. \tag{2}$$

II. In dem mit dem Elektron mit der Geschwindigkeit β mitbewegten Koordinatensystem gilt:

$$h \cdot \nu' = (m_0 c^2 + \varepsilon) - \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \beta'^2}} \quad \text{(Energiesatz)}, \tag{3}$$

$$h \cdot \nu' = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \beta'^2}} \cdot \beta' \quad \text{(Impulssatz)}. \tag{4}$$

Aus (1) und (2) sind die beiden Unbekannten β und ε zu berechnen, aus (3) und (4) darauf β' und ν'. Wir führen die folgende, aus der von Compton und von Debye[1]) entwickelten Theorie des Compton-Effekts bekannte Größe ein:

$$\alpha = \frac{h \cdot \nu_0}{m_0 c^2} = \frac{0{,}0243}{\lambda_0},$$

wo λ_0 die der Frequenz ν_0 entsprechende Wellenlänge in Ångströmeinheiten bedeutet. Zunächst ergibt sich aus (1) und (2):

$$\beta = \frac{\alpha}{1 + \alpha}. \tag{5}$$

$$m_0 c^2 + \varepsilon = m_0 c^2 \cdot \sqrt{\frac{1 + \beta}{1 - \beta}}.$$

$$\varepsilon = m_0 c^2 \cdot (\sqrt{1 + 2\alpha} - 1). \tag{6}$$

[1]) Debye rechnet mit der Größe $x = \frac{1}{\alpha}$.

Wenn man die rechten Seiten von (3) und (4) einander gleichsetzt, so bekommt man:

$$m_0 c^2 + \varepsilon = m_0 c^2 \cdot \sqrt{\frac{1+\beta'}{1-\beta'}}.$$

Daraus folgt:

$$\beta' = \beta = \frac{\alpha}{1+\alpha}. \tag{7}$$

Nun kann man die letzte Unbekannte ν' aus Gleichung (4) berechnen:

$$h\nu' = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} \cdot \beta = h \cdot \nu_0 \cdot \sqrt{\frac{1-\beta}{1+\beta}},$$

$$\nu' = \frac{\nu_0}{\sqrt{1+2\alpha}}. \tag{8}$$

Transformiert man von dem mitbewegten Koordinatensystem zurück auf das System, in welchem der von der Strahlung getroffene Körper ruht, so ergibt sich für die Frequenz ν_θ der unter dem Winkel θ ausgesandten Welle[1]):

$$\nu_\theta = \nu' \cdot \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{1-\beta \cdot \cos\theta} = \nu_0 \cdot \frac{1-\beta}{1-\beta \cdot \cos\theta},$$

$$\nu_\theta = \frac{\nu_0}{1+\alpha \cdot (1-\cos\theta)}.$$

Das ist genau die von Debye[2]) für den Compton-Effekt entwickelte Formel. Bei dem Vergleich der von mir gegebenen Gleichungen mit denen anderer Autoren ist zu beachten, daß man beim eigentlichen Compton-Effekt ν_{ion} gleich Null oder doch als sehr klein gegen ν_0 rechnet. Dann ist ν_0 von der Frequenz der absorbierten Strahlung, die ich oben mit ν bezeichnet habe, nicht merkbar verschieden.

Die Geschwindigkeit der in den stabilsten Zustand zurückgefallenen Elektronen in dem ruhenden Koordinatensystem läßt sich nach dem bekannten Einsteinschen Additionstheorem[3]) berechnen. Man bekommt sowohl für die Geschwindigkeit β_ϑ eines unter dem Winkel ϑ gegen den Strahl abprallenden Elektrons, als auch für die Beziehung zwischen

---

[1]) v. Laue, Die Relativitätstheorie. 3. Aufl., 1919. Bd. I, S. 119, 120: Gleichung (174) und (175). Hier ist unser Winkel θ mit ϑ bezeichnet.

[2]) Debye, Phys. ZS. **24**, 163, 1923. Gleichung (5), wo $\frac{1}{x} = \alpha$ zu setzen ist.

[3]) v. Laue, Die Relativitätstheorie. 3. Aufl., 1919. Bd. I, S. 62: Gleichung (33) und (37); S. 120: Gleichung (175) und (176).

den Winkeln ϑ und θ des Elektrons und des Strahles, welche im mitbewegten System entgegengesetzte Richtungen $\mathfrak{R}'$ und $-\mathfrak{R}'$ haben, also die Winkel ϑ' und $\pi + \vartheta'$ mit der Richtung der absorbierten Strahlung bilden, genau die von Debye[1]) für die Rückstoßelektronen berechneten Formeln.

Nicht alle durch die Absorption angeregten Elektronen strahlen fertig aus, manche werden in ihrer Strahlungstätigkeit vor dem natürlichen Ende durch einen Stoß zweiter Art von irgend einem Atom unterbrochen. Durch diesen Stoß verwandelt sich die innere Energie ε des Elektrons plötzlich in Bewegungsenergie: es entsteht ein Photo-Elektron. Die Compton-Elektronen und die Photo-Elektronen haben also beide denselben Ursprung, sie unterscheiden sich lediglich dadurch, daß die ersten fertig ausstrahlen, und daß die zweiten in ihrer Ausstrahlung durch einen Stoß zweiter Art unterbrochen werden. Die Comptonsche Streustrahlung ist sozusagen das Reziproke der Bremsstrahlung, es ist diejenige Ausstrahlung, welche nach der klassischen Theorie den plötzlichen Beginn der schnellen Bewegung des Photo-Elektrons begleiten müßte.

Da schnelle Elektronen seltener wirksame Stöße erfahren als langsame, so müssen, wie wir schon (S. 35) gesehen haben, umgekehrt auch die hochwertig angeregten Elektronen, aus denen die schnellen Photo-Elektronen werden, seltener Stöße zweiter Art erfahren als die niedriger angeregten. Je kurzwelliger die absorbierte Röntgenstrahlung ist, um so mehr überwiegen deswegen die Compton-Elektronen über die Photo-Elektronen, bei langwelligen Röntgenstrahlen treten die Compton-Elektronen dagegen ganz zurück. Diese Folgerung wird durch die Beobachtungen bestätigt. Wenn man das Verhältnis der beiden Elektronenarten bei gleicher Wellenlänge in demselben Gas, aber bei verschiedenen Drucken ermittelte, so müßte die Zahl der Photo-Elektronen mit wachsendem Druck im Verhältnis zu der Zahl der Compton-Elektronen zunehmen. Denn mit der Häufigkeit der Stöße überhaupt nimmt auch die Zahl der Stöße zweiter Art zu. Vielleicht läßt sich diese Folgerung der Theorie durch einen Versuch prüfen.

Compton hat experimentell die wichtige Tatsache bewiesen[2]), daß die Fluoreszenzstrahlung der freien Elektronen polarisiert ist. Und zwar liegt die Schwingungsrichtung der Elektronenoszillatoren in der zur

---

[1]) Debye, l. c. S. 163, Gleichung (6) und (7).

[2]) Arthur H. Compton und C. F. Hagenow, Journ. Opt. Soc. Amer. 8, 487. 1924.

Richtung des absorbierten Strahles senkrechten Ebene. Nimmt man an, daß jeder der mit der Geschwindigkeit β [Gleichung (5)] vorwärtsfliegenden Elektronenoszillatoren seine Strahlung nach denselben Gesetzen wie ein Hertzscher Oszillator emittiert, und rechnet man nach den Regeln der Relativitätstheorie[1]) auf das ruhende Koordinatensystem um, so ergibt sich die Abhängigkeit der Strahlungsintensität vom Emissionswinkel θ, welche schon Compton[2]) in dieser Weise berechnet hat. Soweit man urteilen kann, stimmt das Resultat mit der Erfahrung überein. Aus den Versuchen, bei welchen die primäre Röntgenstrahlung unpolarisiert ist, läßt sich nicht entscheiden, ob die Schwingung eines einzelnen Elektronenoszillators in der zur Richtung des absorbierten Strahles senkrechten Ebene linear oder zirkular polarisiert ist. Es gibt aber eine sehr beachtenswerte Tatsache, die darauf hinweist, daß die Schwingungen der freien Elektronenoszillatoren linear polarisiert sind, nämlich die von J. Herweg[3]) gemachte Beobachtung, daß die von einer Kohlenantikathode ausgehende Bremsstrahlung linear polarisiert ist.

Aus der Herwegschen Beobachtung läßt sich eine weitere interessante Folgerung ziehen. Da nämlich nach ihm die Schwingung eines durch einen Stoß erster Art gebremsten Elektrons in der Richtung der plötzlich vernichteten Bewegung polarisiert ist, so muß umgekehrt die Richtung der bei einem Stoß zweiter Art plötzlich entstehenden Bewegung mit der Schwingungsrichtung des angeregten Elektrons identisch sein. Da nun die Schwingungen der durch eine absorbierte Röntgenstrahlung angeregten Elektronen in einer zum Strahl senkrechten Richtung polarisiert sind, so folgt, daß die Photo-Elektronen von weichen Röntgenstrahlen, wo die Bewegung der Elektronenoszillatoren in Richtung des Strahles zu vernachlässigen ist, in der zur Richtung des absorbierten Strahles senkrechten Ebene ausgeschleudert werden. Bei harten Röntgenstrahlen dagegen wird durch die Superposition der Bewegung, die die Elektronen schon vor dem Stoß haben, die Richtung in der Weise verändert, daß die Photo-Elektronen einen nach vorn offenen Kegel von sehr weitem Öffnungswinkel bilden. Wir wollen den Winkel des Kegelstrahls mit der Richtung des Röntgenstrahls, der mit θ bezeichnet werden möge, aus der Geschwindigkeit β_0 des Photo-Effekts und aus der Geschwindigkeit β, die das Elektron schon vor dem Stoß zweiter Art hatte, berechnen.

---

[1]) v. Laue, Die Relativitätstheorie. Bd. I, S. 118 ff., § 16a.
[2]) Arthur H. Compton, Phys. Rev. (2) **21**, 207, 1923.
[3]) J. Herweg, Ann. d. Phys. **29**, 398, 1909.

Nach Gleichung (5) ist:

$$\beta = \frac{\alpha}{1+\alpha}, \quad \alpha = \frac{h \cdot \nu_0}{m \cdot c^2} = \frac{0{,}0243}{\lambda_0}.$$

Für β_0 folgt aus Gleichung (6):

$$m_0 c^2 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta_0^2}} - 1\right) = \varepsilon = m_0 c^2 \cdot \left(\sqrt{1+2\alpha} - 1\right),$$

$$1 - \beta_0^2 = \frac{1}{1+2\alpha}, \quad \beta_0 = \sqrt{\frac{2\alpha}{1+2\alpha}}.$$

Die Richtungen von β und β_0 stehen aufeinander senkrecht. Nach dem Einsteinschen Additionstheorem ergibt sich nun durch eine leichte Rechnung:

$$\cos\theta = \sqrt{\frac{\frac{\alpha}{2}}{1+\frac{\alpha}{2}}}.$$

Da α immer eine kleine Größe ist, so können wir mit guter Näherung rechnen:

$$\cos\theta = \sqrt{\frac{\alpha}{2}} = \sqrt{\frac{h \cdot \nu_0}{2 m_0 c^2}} = \sqrt{\frac{0{,}0243}{2 \cdot \lambda_0}},$$

wo λ_0 die Wellenlänge der absorbierten Röntgenstrahlung bedeutet.

Diese Ergebnisse der Theorie stimmen vollkommen mit dem experimentellen Befund von W. Bothe[1]) überein. Sogar die Formel für $\cos\theta$, durch welche Bothe seine Messungen wiedergibt, und welche er aus ganz anderen theoretischen Vorstellungen[2]) gewinnt, ist identisch mit der soeben von uns gefundenen Formel.

Zum Schluß sei noch ausdrücklich bemerkt, daß jedes Rückstoßelektron mit einer nur sehr kurz dauernden Emission eines Röntgenwellenzuges verbunden ist. In bezug auf das Experiment von W. Bothe und H. Geiger[3]) verhält sich also die hier entwickelte Theorie ebenso wie die extreme Quantentheorie.

Freiburg i. Br., Physikalisches Institut, 3. Juni 1925.

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **26**, 59, 1924.
[2]) W. Bothe, ebenda, S. 78.
[3]) W. Bothe und H. Geiger, ebenda, S. 44, und **32**, 639, 1925.

Über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum.

Von **H. Schüler** und **K. L. Wolf** in Potsdam.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Einstein-Stiftung.

Mit drei Abbildungen. — (Eingegangen am 11. Juni 1925.)

Es wird die Unabhängigkeit der Intensität des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums sowohl von der Intensität der Balmerserie wie auch von der des Viellinienspektrums festgestellt und der Einfluß des elektrischen Feldes auf seine Erzeugung gezeigt. Daran anschließend wird eine Deutung des Spektrums vorgeschlagen.

Im Wasserstoff sind zwei verschiedene kontinuierliche Spektra bekannt. Das eine, an Kanalstrahlen [1]) beobachtet, ist das Balmerseriengrenzspektrum. Es erstreckt sich von 3600 Å.-E. bis weit ins Ultraviolette. Das andere, in der positiven Lichtsäule [2]) gefunden, beginnt ungefähr bei 4800 Å.-E. und reicht bis sicher [3]) 2100 Å.-E. Je nach den Versuchsbedingungen treten die beiden Spektren getrennt oder gleichzeitig auf.

Das kontinuierliche Spektrum an der Grenze einer Serie ist von Bohr [4]) gedeutet worden. Nach dieser Erklärung ist die ausgestrahlte Frequenz $h\nu = J + \frac{m}{2} v^2$, wo $\frac{m}{2} v^2$ die kinetische Energie des Elektrons und J die Ionisierungsenergie, gerechnet von der Grundbahn der betreffenden Serie aus, bezeichnet. Für das zweite kontinuierliche Spektrum konnte eine Erklärung noch nicht gegeben werden. Die im folgenden mitgeteilten Versuche sollen einen Beitrag zu seiner Erklärung liefern.

Als Lichtquelle [5]) diente die gleiche Röhre, in der der eine von den Verfassern das Li^+-Spektrum erzeugt hat. Sie besteht aus einer Hohlkathode von der Form eines geschlossenen Zylinders mit einem Spalt

---

[1]) J. Stark, Ann. d. Phys. **52**, 253, 1917, und **54**, 89, 1917; A. Carst, ebenda **75**, 665, 1924. In diesen Arbeiten verlaufen die Kanalstrahlen in H_2, wodurch eine Übereinanderlagerung (s. auch A. Carst, l. c., S. 672) der beiden Spektren bedingt wird, die auch die auftretenden Intensitätsschwankungen (z. B. das von Carst beobachtete Minimum bei 4000 Å.-E.) erklärt. In reinen Kanalstrahlen dagegen hat Stark nur das Seriengrenzspektrum beobachtet (s. Ann. d. Phys. **52**, 258, 1917).

[2]) J. Stark, Ann. d. Phys. **52**, 253, 1917; E. Gehrcke und E. Lau, Sitz.-Ber. Berl. Ak. 1923, S. 242, und Ann. d. Phys. **76**, 673, 1925.

[3]) Von V. Schumann, Smithsonian Rep. Nr. 1413, S. 13 (1903) bis 1700 Å.-E. beobachtet, s. auch E. P. Lewis, Phys. Rev. (2) **16**, 367, 1920.

[4]) N. Bohr, Kopenhagener Akad.-Ber., Part 11, § 6. Braunschweig 1922.

[5]) Eine genaue Beschreibung der Röhre wird in nächster Zeit veröffentlicht.

auf der einen Deckfläche und einem konzentrischen Zylinder als Anode. In dem Spalt, wo die Stromdichte bei unseren Versuchen etwa 150 mA auf 9 mm² betrug, wird ein äußerst intensives Leuchten beobachtet, das den Charakter einer positiven Schicht trägt. Die Intensität des so erzeugten kontinuierlichen Spektrums war so groß, daß bei Aufnahmen mit einem Hilger-Quarzspektrographen mittlerer Größe nur einige Sekunden Belichtungszeit erforderlich waren. Zur Beobachtung im negativen Glimmlicht diente eine offene Hohlkathode, wie sie Paschen[1]) beim Helium und Aluminium gebraucht hat.

Da sich zeigte, daß das Auftreten des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums durch Anwesenheit von Calciumdampf nicht prinzipiell beeinflußt wird, konnten Aufnahmen sowohl in reinem Wasserstoff wie auch in Calciumdampf, dem eine geringe Wasserstoffmenge zugeführt wurde, gemacht werden. Im letzteren Falle zeichnete sich das kontinuierliche Spektrum durch besonders große[2]) Intensität gegenüber dem Vielliniespektrum und den Balmerlinien aus. Fig. 1[3]) zeigt H_β zwischen den Calciumlinien 4878 und 4847 und das Vielliniespektrum nur schwach, während das kontinuierliche Spektrum sehr stark hervortritt. Die großen Intensitätsunterschiede in dieser Aufnahme sowie in einer Reihe von Aufnahmen in reinem Wasserstoff, lassen die Unabhängigkeit der Intensität des kontinuierlichen Spektrums von der der Balmerserie und des Vielliniespektrums deutlich erkennen (s. auch Fig. 3). Daraus geht hervor, daß das kontinuierliche Spektrum weder dem Atom noch dem Molekül unmittelbar zuzuordnen ist. Es liegt nun nahe, das Auftreten des kontinuierlichen Spektrums dem Vorgang:

$$H + H \rightleftarrows H_2,$$

d. h. der Dissoziation oder Wiedervereinigung zuzuschreiben. Der prägnante Intensitätsabfall bei etwa 4800 Å.-E., d. h. in dem Wellenlängengebiet, das der Dissoziationswärme[4]) des Wasserstoffs entspricht, weist darauf hin, daß die Strahlung bei der Wiedervereinigung emittiert wird. Zu derselben Vermutung kommen auf anderem Wege F. Horton

---

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **50**, 902, 1916, und **71**, 1923.

[2]) Erklärung siehe unten.

[3]) Das Spektrum zeigt auf dieser Aufnahme den gleichen Intensitätsverlauf wie in Fig. 2 u. 3. Das in der Reproduktion auftretende Minimum ist auf der Originalplatte nicht vorhanden.

[4]) Dabei ist zu beachten, daß die Dissoziationswärme nur ungenau bekannt zu sein scheint.

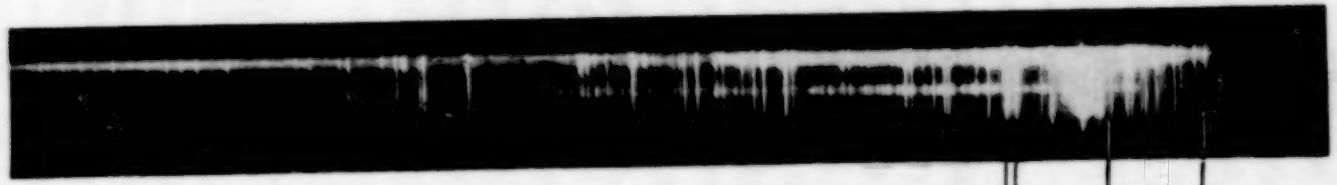


Fig. 1.

Glimmentladung in Ca-Dampf mit Spuren von H_2. Verunreinigung Zn, Mg.

Fig. 2.

H_2 negatives Glimmlicht, Verunreinigung Hg, Fe.

Fig. 3.

H_2, positive Schichten, Verunreinigung Hg, Fe.

und A. Davies[1]) bei ihren Versuchen über kritische Elektronengeschwindigkeiten in Wasserstoff. Diesen Annahmen widerspricht zunächst eine Reihe von Tatsachen, besonders die, daß eine Bildung von Molekülen aus Atomen unter Aussendung von Strahlung bisher nicht beobachtet wurde.

Es gelang nun den Verfassern, zu zeigen, daß die Wirkung des elektrischen Feldes für die Ausbildung des kontinuierlichen Spektrums von ausschlaggebender Bedeutung ist. Übereinstimmend mit den Angaben Starks fanden wir das kontinuierliche Spektrum im negativen Glimmlicht schwach ausgebildet (s. Fig. 2a). Im positiven Leuchten war es mitunter stark, mitunter wesentlich schwächer im Verhältnis zu dem übrigen Wasserstoffspektrum. Im normalen negativen Glimmlicht sind die elektrischen Felder klein, was der eine der Verfasser[2]) auch für die Hohlkathode bestätigen konnte. Verringert man den Durchmesser der Hohlkathode (bei den vorliegenden Versuchen von 18 mm auf 1,8 mm), so wächst das Potentialgefälle im negativen Glimmlicht, das Feld wird dort stärker. Es zeigte sich, daß das kontinuierliche Spektrum um so stärker auftritt, je stärker das Feld ist. Daß die vorhandenen elektrischen Felder eine merkliche Intensität erreichen, geht daraus hervor, daß z. B. in einer Glimmentladung von Zinkdampf die verbotenen p/p-Kombinationen im negativen Glimmlicht auftreten. Übergänge solcher Art ($\Delta k = 0$) werden bekanntlich praktisch erst in Feldern von einer gewissen Stärke an beobachtet. Fig. 2a und b zeigen das Wasserstoffspektrum beide Male im negativen Glimmlicht, 2a in schwachem Felde (schwacher kontinuierlicher Grund gegenüber den Wasserstofflinien), 2b im verstärkten Felde (verstärkter kontinuierlicher Grund). Der Verlauf der Intensität des kontinuierlichen Spektrums in der positiven Schicht geht auch hier mit der Stärke des elektrischen Feldes parallel. Fig. 3a und b zeigen Aufnahmen in der positiven Schicht, das eine Mal mit einem kleineren, das andere Mal mit einem größeren Potentialgradienten. Die in der positiven Schicht auftretenden Feldstärken betragen maximal einige Hundert Volt pro Zentimeter.

Es entsteht also bei gleich starker Elektronenanregung einmal ein schwaches, das andere Mal ein verstärktes kontinuierliches Spektrum, je nach der Größe des Feldes. Für die Intensität des kontinuierlichen Spektrums ist also vor allem das elektrische Feld verantwortlich zu

[1]) F. Horton und A. Davies, Phil. Mag. **46**, 892, 1923; Nature 1924, S. 273. Naturwissenschaften **12**, 708, 1924.

[2]) H. Schüler, Phys. ZS. **22**, 264, 1921.

machen und nicht, wie wiederholt vermutet worden ist, allein die Elektronengeschwindigkeit.

Zusammenfassend ergeben unsere Versuche:

1. Unabhängigkeit der Intensität des kontinuierlichen Spektrums von der Stärke der Balmerserie und des Viellinienspektrums.

2. Hinreichende Übereinstimmung seiner langwelligen Grenze mit der aus der Dissoziationswärme berechneten.

3. Prinzipiellen Einfluß des elektrischen Feldes.

Versucht man auf Grund dieser experimentellen Befunde sich eine Vorstellung zu machen über die Entstehung des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums, so scheinen uns folgende Schlüsse naheliegend:

Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum ist ein Wiedervereinigungsspektrum. Es entsteht auf Kosten der Dissoziationsenergie und der kinetischen Energie der Atome. Wieweit es sich dabei um die Wiedervereinigung von angeregten oder unangeregten Atomen handelt, entzieht sich noch unserer Kenntnis. Es scheint nun von maßgebender Bedeutung, daß die Emission im elektrischen Felde vor sich geht. Aus dem Starkeffekt ist bekannt, daß „verbotene" Übergänge im elektrischen Felde möglich werden. Die dort geltenden Auswahlregeln sind auf Grund des Korrespondenzprinzips abgeleitet und gelten nur für die Quantenübergänge innerhalb eines Atoms. Daraus weitergehende Schlüsse auf den Einfluß des elektrischen Feldes bei der Molekülbildung zu ziehen, erlaubt der derzeitige Stand der Quantentheorie in seiner Anwendung auf Moleküle noch nicht. Doch scheint die Annahme nicht zu weitgehend, daß das elektrische Feld im vorliegenden Falle den im allgemeinen nicht stattfindenden Vorgang der Molekülbildung unter Aussendung von Strahlung möglich macht. Der prinzipielle Einfluß des elektrischen Feldes geht jedenfalls aus den experimentellen Befunden hervor.

Auf dieser Grundlage ist es nun auch möglich, die große Intensität des kontinuierlichen Spektrums in Fig. 1 zu erklären. Franck und Cario[1]) haben gezeigt, daß molekularer Wasserstoff durch die Energie angeregter Quecksilberatome dissoziiert werden kann. Im vorliegenden Falle wirken die zahlreich vorhandenen angeregten Calciumatome auf die wenigen Wasserstoffmoleküle im gleichen Sinn. Die Häufigkeit der Dissoziationen und (beim Vorhandensein elektrischer Felder) der mit Strahlung verbundenen Wiedervereinigungen wird vermehrt. Die Intensität des kontinuierlichen Spektrums gegenüber den Wasserstofflinien nimmt zu.

---

[1]) J. Franck und G. Cario, ZS. f. Phys. **17**, 202, 1923.

Es liegt kein Grund vor, die so skizzierten Annahmen auf Wasserstoff einzuschränken. In der Tat kommt Steubing[1]) zu dem Ergebnis, daß die bei den Halogenen auftretenden kontinuierlichen Spektra weder dem normalen Atom noch der Molekel zugehören. Andererseits ist die spezielle Erklärung, die er für die Halogene gibt, auf Wasserstoff nicht anwendbar, was bei der Parallelität der Erscheinungen doch unwahrscheinlich ist. Es liegt vielmehr nahe, die Erklärung, auf die uns die Beobachtuugen am Wasserstoff führten, auf mehratomige Gase überhaupt auszudehnen.

Die Versuche werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt. Zunächst sollen einige aus diesen Annahmen sich ergebende Folgerungen ins einzelne verfolgt werden, die sich auf den Einfluß von fremden Gasen (Metalldämpfen), des elektrischen Feldes und des Druckes auf das kontinuierliche Spektrum, besonders auf seine langwellige Grenze, beziehen. Weiterhin sollen Absorptionsversuche an molekularem Wasserstoff in elektrischen Feldern angestellt werden.

Die oben diskutierte Erklärungsmöglichkeit kontinuierlicher Gasspektra hilft über Schwierigkeiten hinweg, die der Deutung ebensolcher Spektra von Sternen bisher im Wege standen. Bei der großen Schichtdicke in Sternen genügt die Zahl der mit Strahlung verbundenen Wiedervereinigungen selbst ohne Annahme besonderer elektrischer Felder, um ein kontinuierliches Emissionsspektrum von ausreichender Stärke hervorzurufen. Dabei ist zu beachten, daß z. B. das kontinuierliche Wasserstoffspektrum, wie in Laboratoriumsversuchen gezeigt werden konnte, deutlich sichtbar sein kann, ohne daß die Wasserstofflinien besonders hervortreten (siehe Fig. 1).

Die Spektralaufnahmen wurden mit einem Hilger-Quarzspektrographen gemacht, der von der Notgemeinschaft zur Verfügung gestellt ist, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Potsdam, Astrophysikalisches Observatorium, 9. Juni 1925.

[1]) W. Steubing, ZS. f. Phys. **32**, 159, 1925.

Das erdelektrische Feld und sein vertikales Potentialgefälle.

Von **Satyendra Ray** in Lucknow (Indien).

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 28. April 1925.)

Das Potential des erdelektrischen Feldes nimmt mit der Höhe über der Erdoberfläche viel rascher ab, als man von einem Radialfelde erwarten kann. Die Kurve von Schweidler und Kohlrausch, welche die Abweichung des Potentialgefälles mit der Höhe darstellt, ähnelt einer Exponentialkurve. Durch theoretische Betrachtungen kann man eine Formel ableiten, die mit der experimentell gefundenen Kurve gut übereinstimmt und gleichzeitig die Veränderungen des elektrischen Potentials mit dem Atmosphärendruck und mit dem atmosphärischen Niederschlag erklärt.

Die Kurve [Fig. 1][1]), welche die Veränderungen des elektrischen Potentialgefälles mit der Höhe über der Erdoberfläche darstellt, hat große Ähnlichkeit mit einer Exponentialkurve. Das Potential des erdelektrischen Feldes nimmt unzweifelhaft viel schneller ab, als man bei einem Radialfelde erwarten sollte. Bei einem Radialfelde hat das Potentialgefälle bei 7 km Höhe praktisch denselben Wert wie an der Erdoberfläche, und folglich wird die Kurve eine gerade Linie parallel der x-Achse sein.

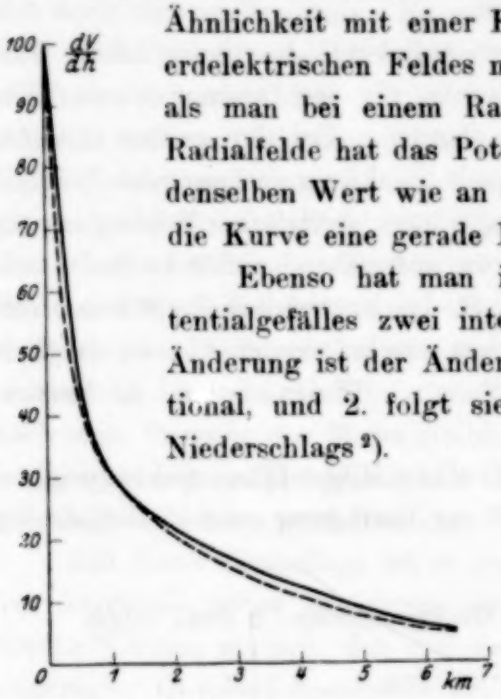


Fig. 1.

Ebenso hat man in der täglichen Änderung des Potentialgefälles zwei interessante Tatsachen erkannt: 1. die Änderung ist der Änderung des Atmosphärendrucks proportional, und 2. folgt sie der Änderung des atmosphärischen Niederschlags[2]).

Elster und Geitel nehmen an, daß ein fortdauernder Strom von negativen Ionen von der Erdoberfläche ausgeht und den fortdauernden Strom der positiven Ionen in der Luft neutralisiert in der Weise, daß die Erdoberfläche auf einem konstanten Potential bleibt. Die parallelen Änderungen des Atmosphärendrucks und des Potentialgefälles sind erklärbar und sind verursacht

[1]) Graetz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus **3**, S. 252.

[2]) Siehe C. Chree, Meteorological Magazine 1921; Chree und Watson, Atmospheric Pollution and Potential Gradient at Kew Observatory, Proc. Roy. Soc. (A) **105**, 311, 1924.

durch die Änderung der von der Erdoberfläche ausgehenden Ströme infolge der Änderungen des Atmosphärendrucks. Die Änderung des Potentialgefälles, wie sie das zweite Gesetz verlangt — nämlich mit der Änderung der atmosphärischen Niederschläge —, ist in Verbindung mit dem ersten Gesetz noch nicht erkannt.

Nun in einer Atmosphäre, welche in Ruhe bleibt und durchaus dieselbe Temperatur hat, hängt der Druck p von der Höhe nach der Formel ab,

$$p_h = p_0 e^{-h/k}, \tag{1}$$

worin p_0 den Druck an der Erdoberfläche bezeichnet und k das Verhältnis zwischen Druck und Dichte ϱ darstellt.

$$p = k\varrho.$$

Man kann daher schreiben

$$\varrho_h = \varrho_0 e^{-h/k}, \tag{2}$$

was ein Exponentialgesetz ist.

Aus Gleichung (2) folgt sofort, daß das Dichtegefälle, nämlich $\frac{d\varrho}{dh} = g$, sich mit der Höhe über der Erdoberfläche nach einem anderen Exponentialgesetz ändert,

$$g_h = g_0 e^{-h/k}. \tag{3}$$

Ist also das elektrische Potential der Dichte der Luft, der Rauchmenge und der Zahl der Wasserpartikeln in der Atmosphäre proportional, so wird die Änderung des Potentialgefälles mit dem Atmosphärendruck wie auch mit dem atmosphärischen Niederschlag gleichzeitig erklärt.

Mit dieser Annahme für eine Atmosphäre, welche in Ruhe bleibt und deren Druck und Dichte sich nach Gleichung (1) und (2) ändern, wird das Potential in verschiedenen Höhen den Wert

$$V_h = V_0 e^{-h/k}$$

haben, und das Potentialgefälle durch eine ähnliche Beziehung gegeben sein:

$$\frac{dV}{dh} = G_h = G_0 e^{-h/k}.$$

In der folgenden Tabelle 1 sind die Werte von G oder $\frac{dV}{dh}$ nach Schweidler und Kohlrausch für verschiedene Werte von h in der zweiten Spalte eingetragen. In Spalte 3 sind die Werte von y gerechnet nach der Gleichung

$$y = 50\, e^{-0{,}37\, h},$$

die erhalten wird, wenn man in der Gleichung (3) $G_0 = 50$ und $l/k = 0{,}37$ setzt. Wenn man bedenkt, daß die Kurve von Schweidler und Kohlrausch für durchschnittliche Werte abgeleitet ist, und daß die Erdatmosphäre weder in Ruhe bleibt noch durchweg dieselbe Temperatur hat, so ist die Übereinstimmung sehr gut. Eine andere Exponentialkurve, die mit der Höhe noch schneller abnimmt und bei 1 km Höhe das Potential Null zeigt, wird den Widerspruch zwischen den Werten von G und y in der Nähe der Erdoberfläche beseitigen. Die Werte in den Spalten 4 und 5 erhält man aus zwei solchen Exponentialformeln, nämlich

$$y_1 = 40{,}4\, e^{-0{,}3363\, h} \quad \text{und} \quad y_2 = 59{,}6\, e^{-3{,}75\, h}.$$

Spalte 6 gibt uns $G' = y_1 + y_2$, und Spalte 7 gibt die Werte von $G - G'$. Die gestrichelte Kurve der Fig. 1 erhält man durch Addition der Kurven

$$y_1 = 40{,}4\, e^{-0{,}3363\, h} \quad \text{und} \quad y_2 = 59{,}6\, e^{-3{,}75\, h}.$$

Durch Vergleich mit der Kurve von Schweidler und Kohlrausch sieht man, daß die Werte in Spalte 7 innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen.

Tabelle 1.

h	G	$y = 50\, e^{-0{,}37\, h}$	$y_1 = 40{,}4\, e^{-0{,}3363\, h}$	$y_2 = 59{,}6\, e^{-3{,}75\, h}$	$G' = y_1 + y_2$	$G - G'$
0,00	100,00	50,00	40,40	59,60	100,00	0,00
0,25	71,52	—	37,14	23,27	60,41	11,11
0,50	50,25	41,6	34,15	9,11	43,26	6,99
0,75	35,00	—	31,39	3,57	34,96	0,04
1,00	30,15	30,5	28,86	1,41	30,27	— 0,12
1,25	26,67	—	26,53	0,56	27,09	— 0,42
1,50	25,05	28,7	24,39	0,22	24,61	0,44
1,75	22,93	—	22,41	0,08	22,49	0,44
2,00	21,61	23,8	20,61	0,03	20,64	0,97
3,00	16,22	16,5	14,73	—	14,73	1,49
4,00	11,62	11,4	10,52	—	10,52	1,10
5,00	8,08	7,8	7,51	—	7,51	0,57
6,00	5,75	5,4	5,37	—	5,37	0,38
6,50	5,00	4,5	4,54	—	4,54	0,46

Das vertikale Potentialgefälle kann man daher annehmen als verursacht durch die Verunreinigung der Luft mit Staub-, Rauch- und Wasserpartikeln sowie durch die Wirkung von leichteren Gasionen, die sich mit den schweren Staubpartikeln wegen der Schwere nach der Gleichung (2) niederschlagen. Das durch die Erdrotation hervorgerufene Dipolfeld [1]) erzeugt nun einen Strom der schweren Partikeln und der

[1]) Satyendra Ray, A Note on Reeves's Experiment, Geographical Journ., Oktober 1922.

leichteren Ionen parallel mit den Richtungen der Kraftlinien und im entgegengesetzten Sinne, je nach den Zeichen der elektrischen Masse an den Partikeln und Ionen. Man kann hier die Elster und Geitelsche Hypothese heranziehen, um den Strom durch den Erdboden zu erhalten.

Daß alle materiellen Körper eine elektrische Dichte besitzen, wie man hier annimmt, ist gar nicht unmöglich. Der Verfasser [1]) hat schon darauf aufmerksam gemacht, daß die Helmholtzsche Theorie der Kataphorese sofort versagt, wenn man diese Dichte gleich Null setzt und L. St. C. Broughall [2]) hat inzwischen mathematisch bewiesen, daß die Atome nicht neutral sind.

University of Lucknow, Physics Department.

Zusatz: Bemerkungen auf dem Indischen Physikertag in Benares am 14. Januar 1925.

Eine andere Ansicht über das elektrische Feld erhält man durch die Poissonsche Gleichung, welche sich für ein radiales Feld auf die Form

$$\frac{d^2V}{dh^2} = 4\pi\varrho$$

reduziert. Nun können wir es als experimentell festgestellt annehmen, daß

$$\frac{dV}{dh} = 59{,}6\,e^{-3{,}75\,h} + 40{,}4\,e^{-0{,}3363\,h}$$

oder

$$4\pi\varrho = 59{,}6\,.\,3{,}75\,e^{-3{,}75\,h} + 40{,}4\,.\,0{,}3363\,e^{-0{,}3363\,h},$$

welche eine Gleichung für zwei Atmosphären bedeutet, eine aus schweren suspendierten Partikeln und die andere aus lichteren Gasionen bestehend, wobei beide sich unter dem Einfluß ihres Gewichtes absetzen.

Sir J. J. Thomson gibt uns in seinem Buch: „The Electron in Chemistry", die Werte der Kernladung, welche notwendig sind, um die n Elektronen in beständigem Gleichgewicht zu halten, in der folgenden Tabelle:

n	1	2	3	4	6	8	12	20
E	0	0,75	1,58	2,44	4,8	7,6	13	30
$E - ne$ . .	− 1	− 1,25	− 1,42	− 1,56	− 1,2	− 0,4	+ 1,0	+ 10,0

[1]) Über eine Quantenbeziehung in der Maxwellschen Lichttheorie, ZS. f. Phys. **8**, 144, 1921.

[2]) Phil. Mag. (6) **41**, 872, 1921.

Es muß bemerkt werden, daß die Atome aus mathematischen Gründen nicht unbedingt neutral sein müssen. Wenn demnach die nach der Poissonschen Gleichung berechnete elektrische Dichte sich auf Grund experimenteller Befunde mit der Höhe in ganz derselben Weise ändert wie die Dichte der Masse in der Atmosphäre nach Berechnungen mit Hilfe der kinetischen Gastheorie, so kann man diese parallelen Änderungen der elektrischen Dichte und der von der Höhe abhängigen Dichte der Luft als Beweis einer eigenen Ladung der Luftmolekel ansehen.

In dem Obigen wird ein durchschnittlicher Wert der k für die groben suspendierten Teilchen und für die Luftmolekeln gefunden. Wenn wir die Werte der k für jeden Luftbestandteil nehmen, wie auch für jeden atmosphärischen Verunreinigungsbestandteil — und zwar mit ihrem richtigen Sinne, positiv oder negativ —, so ist klar, daß eine noch bessere Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten von $\frac{dV}{dh}$ dadurch erzielt werden kann, als in der obigen Tabelle zum Ausdruck kommt.

Zur Frage nach der Struktur des Glases.

Von N. Seljakow, L. Strutinski und A. Krasnikow in Leningrad.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 12. Mai 1925.)

1. Einleitung. Das Problem der Struktur des Glases hat die Aufmerksamkeit mehrerer Forscher auf sich gelenkt. Nachdem es mit Hilfe der röntgenographischen Analyse festgestellt war, daß der Begriff eines festen Körpers mit der Existenz eines Kristallgitters verbunden ist, war es wahrscheinlich, daß auch im Glase kristallähnliche Strukturelemente, wenn auch sehr kleine, vorhanden sein müssen.

P. Scherrer[1]) hat die sogenannten „guten Gläser" untersucht. Es hat sich dabei gezeigt, daß die röntgenographischen Aufnahmen dieser Gläser keine Ähnlichkeit mit den gewöhnlichen Debyeschen photographischen Aufnahmen der Kristalle aufweisen. Während im letzteren Falle auf dem Röntgenogramm ein System scharfer Linien zum Vorschein kommt, entsteht im ersteren Falle ein Schleier ohne jeglichen Fingerzeig auf die Anwesenheit der Linien. Das hat zu dem Schlusse geführt, daß das Glas als amorph anzusehen ist.

Mit derselben Frage haben sich R. Wickoff[2]) und G. Jauncey[3]) beschäftigt, indem sie ebenfalls die Debyesche Anordnung anwendeten. Ebenso wie P. Scherrer gelangten sie zum Schlusse, daß in bezug auf die Struktur kein Unterschied zwischen Glas und den flüssigen Körpern besteht.

Dies sind die Arbeiten der ersten Kategorie, denen die Anwendung der Röntgenstrahlen auf die Untersuchung des Glases zugrunde liegt. Man ersieht, daß hier verschiedene Autoren zu denselben Schlüssen gelangen.

Es gibt aber eine zweite Kategorie von Arbeiten, die mit der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Gläser bei verschiedenen Temperaturen verbunden sind.

Hierzu gehören vor allem die Arbeiten von A. Lebedew[4]), welcher gezeigt hat, daß die Kurven, welche die Abhängigkeit des Brechungsexponenten und des Ausdehnungskoeffizienten mit der Temperatur dar-

---

[1]) Zsigmondy, Kolloidchemie 1920, S. 408.
[2]) R. Wyckoff, Sill. Journ. **50**, 455, 1923.
[3]) G. Jauncey, Phys. Rev. **20**, 405, 1922.
[4]) A. Lebedew, Trans. Opt. Inst. in Leningrad, 1924.

stellen, ein scharfes Maximum in der Nähe von 575° C aufweisen. Die letztere Temperatur ist der Umwandlungspunkt von α-Quarz in β-Quarz [1]).

A. Lebedew hat nicht nur verschiedene Glassorten, sondern auch Silikate von der Zusammensetzung $Na_2O + SiO_2$ untersucht, deren Quarzgehalt bis 78,5 Proz. betrug.

Ein ähnlicher Verlauf der Kurven der Temperaturabhängigkeit der Ausdehnungskoeffizienten wurde auch von anderen Forschern beobachtet, nämlich von So [2]), Peters und Cragoe [3]), Pietenpol [4]) und P. Lafon [5]).

Kürzlich hat Schönborn [6]) die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Gläser verschiedener Zusammensetzung untersucht. Es hat sich gezeigt, daß bei einer bestimmten Temperatur die elektrische Leitfähigkeit stark zunimmt und dann abfällt; dabei variiert diese kritische Temperatur stark (von 400 bis 560°) je nach der Zusammensetzung des Glases.

Ferner hat Schönborn gezeigt, daß derartig kritische Temperaturgebiete nicht nur für siliciumhaltige Gläser existieren, sondern daß auch Gläser, welche kein SiO_2 enthalten, denselben Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit aufweisen.

Zur Erklärung der genannten Erscheinungen hat Lebedew eine Hypothese vorgeschlagen, laut welcher die Existenz der kritischen Temperaturgebiete auf eine polymorphe Modifikation $\alpha - \beta$ des Quarzes zurückzuführen sei. Daraus würde folgen, daß im Glase sehr feine Quarzkristalle existieren müssen.

Einen ganz anderen Standpunkt vertritt Schönborn, welcher meint, daß nur Molekularänderungen des Glases den eigenartigen Verlauf der Temperaturkurven erklären können.

Endlich ist die Arbeit von S. Schwezow [7]) zu erwähnen, welcher im Mikroskop Ätzfiguren auf der Oberfläche des Glases beobachtet hat. Das Bild, das dabei im Gesichtsfeld des Mikroskops beobachtet wurde, wies, nach S. Schwezow, eine Ähnlichkeit mit dem Bruche eines kristallinischen Körpers auf.

---

[1]) Le Chatelier, C. R. **108**, 1046, 1899.
[2]) So, Proc. Tokyo Math. and Phys. Soc. **9**, 425, 1918.
[3]) Peters und Cragoe, Journ. Opt. Soc. Amer. **4**, 105, 1920.
[4]) Pietenpol, Phys. Rev. **15**, 521, 1920.
[5]) Lafon, C. R. **175**, 955, 1922.
[6]) Schönborn, ZS. f. Phys. **22**, 309, 1924.
[7]) S. Schwezow, Archiv der Physikalischen Wissenschaften Moskau, 1918 (russisch).

2. Der Zweck und die Methode der Arbeit. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war ein doppelter:

Erstens wurde die Aufgabe gestellt, auf theoretischem Wege den Grenzwert der Zerstückelung der Kristallkörper aufzusuchen, unter welchem es noch möglich ist, mit Hilfe der röntgenographischen Analyse die Struktur des Stoffes wahrzunehmen. Dazu mußte man mit Hilfe der Debyeschen Methode [1]) die Intensität der durch einen amorphen Körper gestreuten Röntgenstrahlen für den Fall berechnen, daß die Streuungszentren die auf bestimmte Weise innerhalb der Molekel geordneten Atome sind. Ferner war noch der Effekt zu beachten, der dadurch hervorgerufen wird, daß innerhalb eines amorphen Körpers gewisse mittlere Molekularabstände vorhanden sind, die von Keesom [2]) entdeckt wurden.

Zweitens beabsichtigten wir, die Richtigkeit der Ansichten von Lebedew über die Natur der kritischen Temperaturgebiete im Glase zu prüfen. Falls im Glase sehr feine Quarzkristalle vorhanden sind, muß beim Kristallisieren des Glases der kristallisierte Quarz zum Vorschein kommen; dieser Quarz würde auf dem Debyeschen Röntgenogramm das Erscheinen von Linien verursachen, die nur für Quarz oder für eine der Modifikationen SiO_2 charakteristisch sind.

Um dies aufzuklären, schien es am zweckmäßigsten, ein System kristallisierter Gläser von der Zusammensetzung Na_2O und SiO_2 (in verschiedenen Verhältnissen) zu untersuchen.

Zur Erhaltung der Röntgenogramme diente entweder eine Siegbahnsche Röhre mit einer kupferner Antikathode mit Nickelfilter oder aber eine gewöhnliche Coolidgesche Röhre mit einer Mo-Antikathode mit Zirkoniumfilter. Die Debyeschen Kammern waren von gewöhnlichem Typus.

3. Die Berechnung der Kurve der Energieverteilung der gestreuten Strahlen für den kleinstmöglichen Kristall und die Röntgenogramme guter Gläser. Stellen wir uns einen kleinstmöglichen (elementaren) Kristall von der Form eines Kubus vor, der aus nur acht Atomen besteht. Solch ein Gebilde dürfte kaum als ein Kristall betrachtet werden, denn es fehlt ihm der charakteristische Zug des Kristallgitters — die Periodizität.

Für diesen Fall sind wir berechtigt die von Debye gegebene Methode der Berechnung der Intensitätsverteilung der gestreuten Strahlen anzuwenden.

---

[1]) Debye, Ann. d. Phys. 46, 882, 1915.

[2]) Keesom, Comm. Utrecht 1922.

Bekanntlich hat Debye das Problem für den folgenden Fall gelöst. Betrachten wir ein Atom irgend eines Stoffes, der p Elektronen enthält, welche eine bestimmte Konfiguration einnehmen, so daß der Abstand $s_{n\,m}$ zwischen dem $n$ten und dem $m$ten Elektron konstankt bleibt. Beleuchtet man das Atom mit homogenen Röntgenstrahlen der Wellenlänge λ, so drückt sich die Intensität J der gestreuten Röntgenstrahlen als Funktion des Winkels Θ wie folgt aus:

$$J = A \cdot \frac{1 + \cos^2 \Theta}{2} \sum_n \sum_m \frac{\sin\left[2 k s_{n\,m} \sin \frac{\Theta}{2}\right]}{2 k s_{n\,m} \sin \frac{\Theta}{2}}, \qquad (1)$$

wo $k = \frac{4 \pi a}{\lambda}$ ist; a ist der Radius des Elektronenringes.

Für unseren Fall eines achtatomigen Kristalls kubischer Form läßt sich die Formel (1) schreiben:

$$J = A \cdot \frac{1+\cos^2 \Theta}{2} \left[1 + \frac{3 \sin\left(k \sin \frac{\Theta}{2}\right)}{k \sin \frac{\Theta}{2}} + \frac{3 \sin\left(k \sqrt{2} \sin \frac{\Theta}{2}\right)}{k \sqrt{2} \sin \frac{\Theta}{2}} + \frac{\sin \cdot \left(k \sqrt{3} \sin \frac{\Theta}{2}\right)}{k \sqrt{3} \sin \frac{\Theta}{2}} \right].$$

Für $k = 30$, d. h. wenn man annimmt, daß $\lambda = 1{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm und a von der Ordnung 3 bis $4 \cdot 10^{-8}$ cm ist, wird J die durch die Kurve a (Fig. 1) wiedergegebene Gestalt haben.

Der Effekt der mittleren Molekularabstände kommt durch die folgende Formel zum Ausdruck

$$J' = A' \frac{1 \cos^2 \Theta}{2} \left[1 + \frac{\sin\left(k \sin \frac{\Theta}{2}\right)}{k \sin \frac{\Theta}{2}} \right].$$

Für $k \simeq 30$ ist die Energieverteilung durch die Kurve b der Fig. 1 wiedergegeben.

Man sieht, daß der zweite Effekt den ersten verstärkt.

Die Kurve a zeigt, daß die Anwesenheit selbst so kleiner Kristalle, wie die von uns betrachteten, ausgeprägte Maxima hervorruft, die auf dem Röntgenogramm zum Vorschein kommen müßten.

Mit Hilfe der Debyeschen Methode wurden von uns gute chemische Gläser photographiert. Auf den Röntgenogrammen war aber keine Spur verwaschener Linien vorhanden. Alles dies berechtigt uns zu der Behauptung, daß das Glas als eine unterkühlte amorphe Flüssigkeit anzusehen ist.

4. Die Struktur der Modifikationen des Siliciums. Zur Aufklärung der Natur der kritischen Temperaturgebiete war es notwendig, die polymorphen Modifikationen des Siliciums hinsichtlich ihrer Struktur zu untersuchen.

Bekanntlich besitzt das Silicium folgende drei polymorphe Modifikationen: Quarz, Tridymit und Cristobalit. Der erste geht in den zweiten bei 870° C über, und der zweite in den dritten bei 1470° C.

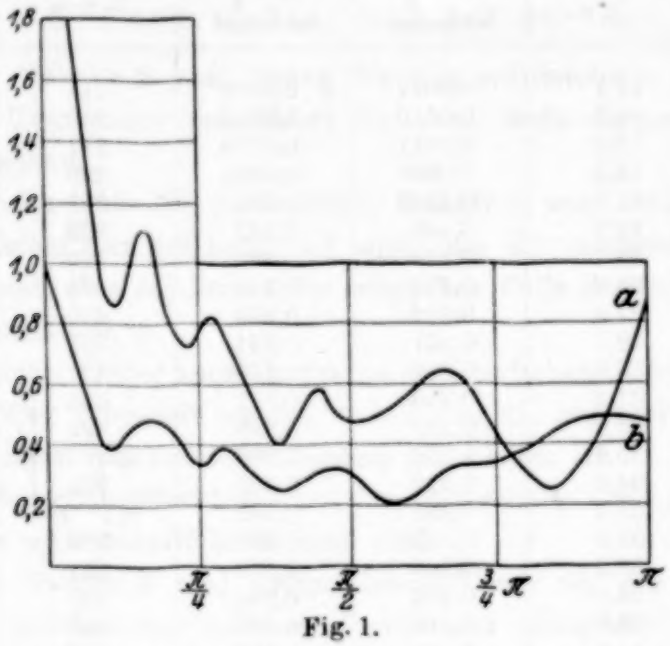


Fig. 1.

Diese Umwandlungen verlaufen äußerst langsam. Außer den genannten Umwandlungen hat jede der Grundmodifikationen noch die $\alpha - \beta$ Umwandlungen. So verwandelt sich z. B. Quarz bei der Temperatur 575° C aus einer hexagonalen Form dreifacher Symmetrie in eine hexagonale Form mit einer Symmetrieachse sechster Ordnung. Für Tridymit ist der entsprechende Umwandlungspunkt 163° C; bei dieser Temperatur verwandelt sich der pseudohexagonale Tridymit in den hexagonalen. Der Cristobalit verwandelt sich bei 230° C aus der α- in die β-Form, aus dem pseudokubischen in den kubischen. Bei niedrigeren Temperaturen sind bekanntlich die α-Modifikationen stabil.

Der Quarz α wurde von Bragg[1]) und L. McKeehan[2]) untersucht.

Die von dem letzteren Autor gefundenen Werte der Parameter, die das hexagonale Gitter des Quarzes bestimmen, sind die folgenden:

$$a = 4{,}89 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}, \quad c = 5{,}375 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

[1]) W. Bragg, Proc. Roy. Soc. (A) **89**, 575, 1914.
[2]) L. McKeehan, Phys. Rev. **21**, 503, 1923.

Tabelle 1.

φ	10° 45′	13° 34′	18° 33′	19° 55′	21° 47′	23° 18′	25° 20′	27° 27′
$h_1 h_2 h_3$ . . .	001	110	$01\bar{1}$	201	002	102	$21\bar{1}$	301

Tabelle 2. Cristobalit α.

l_{mm}	$\frac{\varphi^0}{2}$	$\sin^2\frac{\varphi}{2}$ beobachtet	$\sin^2\frac{\varphi}{2}$ berechnet	$h_1 h_2 h_3$	a
34,2	11,1	0,0377	3 . 0,0123	111	6,87
43,6	14,3	0,0610	0,0615	210	6,99
48,3	15,8	0,0741	0,0738	211	6,93
55,4	18,3	0,0986	0,0985	220	6,94
65,1	21,5	0,1343	0,135	311	6,97
68,5	22,7	0,149	0,147	222	6,92
71,7	23,7	0,162	0,160	320	6,91
74,1	24,6	0,173	0,172	321	6,92
82,5	27,4	0,212	0,209	410	6,90
86,6	28,7	0,231	0,234	331	6,99
91,3	30,4	0,256	0,258	421	6,98
94,0	31,3	0,270	0,271	332	6,96
98,6	32,8	0,293	0,295	422	6,97
101,2	33,6	0,306	0,308	430 500	6,96
104	34,6	0,322	0,320	501	6,92
106,3	35,4	0,336	0,332	511 333	6,93
109,8	36,6	0,355	0,357	520	6,96
111,6	37,2	0,365	0,369	521	6,98
117,2	39,0	0,396	0,394	440	6,93
119,5	39,8	0,410	0,406	522	6,92
134,2	44,8	0,496	0,492	620	6,92

$a_{100} = 6{,}94 \pm 0{,}03$ Å. K_α Cu. $d = 85{,}5$ mm.

l_{mm}	$\frac{\varphi^0}{2}$	$\sin^2\frac{\varphi}{2}$ beobachtet	$\sin^2\frac{\varphi}{2}$ berechnet	$h_1 h_2 h_3$
35,0	5,05	0,00775	3 . 0,00258	111
46,0	6,54	0,0130	0,0129	210
51,0	7,25	0,0159	0,0155	211
58	8,25	0,0205	0,0206	220
76	10,8	0,0417	0,0413	400
90,2	12,8	0,0490	0,0490	331
96	13,6	0,0558	0,0568	332
102	14,5	0,0625	0,0620	422
108	15,35	0,0700	0,0697	511
113,5	16,15	0,0770	0,0775	521
133,2	18,9	0,105	0,103	620
149	21,2	0,130	0,129	710

$a_{100} = 7{,}00$ Å. $n = \frac{a^3_{100}\,\delta}{M \,.\, 166 \,.\, 10^{24}} = 8{,}00$. K_α Mo. $d = 201{,}5$ mm.

In der Tabelle 1 sind die auf Oberflächenreflexion korrigierten Reflexionswinkel φ für entsprechende Flächen des Quarzkristalls angegeben.

Daraus wurde die quadratische Funktion von Debye für K_α Cu ermittelt.

$$\sin^2\varphi = 0{,}0198\, h_1^2 + 0{,}0324\,(h_2^2 + h_3^2 - h_2 h_3),$$

mit den Parametern

$$a = 4{,}86 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}, \quad c = 5{,}36 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

In der Tabelle 2 sind Daten für den α-Cristobalit (welcher der niedrigeren Temperatur entspricht) für zwei Wellenlängen K_α Cu und K_α Mo angegeben.

Man sieht, daß die quadratische Funktion von Debye für das kubische System hier gut befriedigt wird; das ihr entsprechende Raumgitter läßt sich aber auf keinen der möglichen Fälle der kubischen Symmetrie zurückführen [1]).

Ein solches Gitter kann als ein aus acht einfachen Gittern zusammengesetztes Gitter behandelt werden, wobei aber die gegenseitige Lage der einfachen Gitter dem kubischen System nicht eigen ist.

Eine derartige Struktur kann Doppelbrechung erzeugen, die auch wirklich am α-Cristobalit beobachtet wird.

In der Tabelle 3 sind entsprechende Daten für den β-Cristobalit angegeben, welcher der höheren Temperatur entspricht. Zu diesem Zwecke wurde das Cristobalitpulver auf einen dünnen NiCr-Draht aufgetragen, der im Zentrum der Debyeschen Kammer angebracht wurde. Die Stromstärke wurde so gewählt, daß die Temperatur der Oberfläche nicht weniger als 500° C betrug.

Tabelle 3. Cristobalit β.

l_{mm}	$\frac{\vartheta^0}{2}$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ beobachtet	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	$h_1 h_2 h_3$	Q	J gemessen	J berechnet
35,5	5° 3′	0,0075	0,0075	111	3	s. st.	50
57	8 6	0,0195	0,0200	220	8	st.	9,6
70,5	10 1	0,0299	0,0300	222	12	st.	17
89	12 33	0,0467	0,0475	331	19	m.	22
100	14 13	0,0597	0,0600	422	24	s.	6,4
117	16 38	0,0813	0,0800	440	32	m.	26
122	17 21	0,0883	0,0875	531	35	s.	—

K_α Mo. $d = 201{,}5$ mm.

[1]) Niggli, ZS. f. Kristallogr. **57**, 253, 1922.

Der Parameter für das kubische Gitter des β-Cristobalits ist $7{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm.

Die Intensität J der Linien wurde nach der Formel

$$J = \frac{1}{\sin^2 \frac{\Theta}{2}} |s|^2 . n$$

berechnet, wo s den Strukturfaktor und n die Anzahl der Wiederholungen der Seitenflächen bezeichnet.

$$s = 10\,[1 + e^{\pi i (h_1 + h_2)} + e^{\pi i (h_1 + h_3)} + e^{\pi i (h_2 + h_3)}]$$
$$\cdot \{1 + e^{\frac{\pi i}{2}(h_1+h_2+h_3)} + e^{\frac{\pi i}{4}(h_1+h_2+h_3)}[1 + e^{\frac{\pi i}{2}(h_1+h_2)} + e^{\frac{\pi i}{2}(h_2+h_3)} + e^{\frac{\pi i}{2}(h_1+h_3)}]\}.$$

Dieser Wert von s wurde unter der Annahme gefunden, daß wir Ionen von Si und O mit zehn Elektronen haben, die in folgender Anordnung sich befinden:

Si (000) ($0\,{}^1/_2\,{}^1/_2$) ($^1/_2\,0\,{}^1/_2$) ($^1/_2\,{}^1/_2\,0$) ($^1/_4\,{}^1/_4\,{}^1/_4$) ($^1/_4\,{}^3/_4\,{}^3/_4$) ($^3/_4\,{}^1/_4\,{}^3/_4$) ($^3/_4\,{}^3/_4\,{}^1/_4$)
O ($^1/_8\,{}^1/_8\,{}^1/_8$) ($^3/_8\,{}^3/_8\,{}^1/_8$) ($^1/_8\,{}^3/_8\,{}^3/_8$) ($^5/_8\,{}^5/_8\,{}^1/_8$) ($^7/_8\,{}^7/_8\,{}^1/_8$) ($^5/_8\,{}^7/_8\,{}^3/_8$) ($^7/_8\,{}^5/_8\,{}^3/_8$)
($^5/_8\,{}^1/_8\,{}^5/_8$) ($^7/_8\,{}^3/_8\,{}^5/_8$) ($^5/_8\,{}^3/_8\,{}^7/_8$) ($^7/_8\,{}^1/_8\,{}^7/_8$) ($^1/_8\,{}^5/_8\,{}^5/_8$) ($^1/_8\,{}^7/_8\,{}^7/_8$) ($^3/_8\,{}^5/_8\,{}^7/_8$)

Zu unserem Bedauern konnte man den Tridymit[1]) nicht rein erhalten; deshalb haben wir auf dem Röntgenogramm nur die vier stärksten Linien, welche in Tabelle 5 angeführt sind.

5. Das System Na_2O und SiO_2. Nach der Debyeschen Methode wurden kristallisierte Silikate[2]) mit 51,3 und 70 Proz. SiO_2 untersucht. Die Kristallisation wurde durch dauernde Erwärmung erzielt.

Die Tabelle 4 enthält die Werte der Winkel φ, welche mit K_α Mo in einer Kammer von 201,5 mm Durchmesser mit Probestücken von 51 und 53 Proz. SiO_2-Gehalt erhalten wurden. Es sei hier bemerkt, daß die in diesen Probestücken enthaltene Verbindung Na_2SiO_3 der Zusammensetzung Na_2O = 50,7 Proz. und SiO_2 = 49,3 Proz. entspricht.

Tabelle 4.

51 Proz. SiO_2 . . .	6° 21′	7° 28′	7° 56′	10° 21′	11° 2′	13° 47′	17° 44′
53 „ „ . . .	6° 33′	7° 42′	8° 12′	10° 30′	11° 30′	13° 54′	17° 54′
$\Delta\varphi$	+ 12′	+ 14′	+ 16′	+ 9′	+ 18′	+ 7′	+ 10′

[1]) Probestücke von Tridymit und Cristobalit verdanken wir der Liebenswürdigkeit von Prof. Beliankin, dem wir an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

[2]) Probestücke der Silikate hat uns liebenswürdigerweise Herr J. Grebenschikow übergeben, wofür wir ihm unseren Dank aussprechen.

Somit ist im ersten Probestück ein Überschuß an Quarz von 1,42 Proz. und im zweiten von 7,87 Proz. im Vergleich zu Na_2SiO_3 vorhanden.

Der Unterschied ist für alle Linien von demselben Zeichen und liegt außerhalb der Beobachtungsfehler.

Dasselbe ersieht man auch aus der Tabelle 5, wo die Lage der Linien für die beiden Probestücke angegeben ist; die Daten sind den Röntgenogrammen der Wellenlänge von K_αCu entnommen. Den genannten Umstand kann man in dem Sinne deuten, daß der im Vergleich zu Na_2SiO_3 überschüssige Quarz eine feste Lösung mit dem ersteren bildet.

Die Tabelle 5 enthält Vergleichsdaten für Silikate mit 51,53 und 70 Proz. SiO_2 für Quarz, Tridymit, Cristobalit und kristallisiertes Flaschenglas in Form eines Sphäroliths.

Tabelle 5.

51 Proz. SiO_2			(45)		**53**		**57**		*72,5*	*78,7*	**99**
53 „ „			(45,6)		**53,5**		**57,3**		*73,2*	*79,5*	**99,5**
70 „ „	*32,5*	**35,2**	**40,5**	*48,7*	*50,5*	*54,6*	*56,9*	(69,2)	(70,9)	(98,6)	(102)
Quarz . . .			**40,7**			*55,6*	*60,1*	*64,9*	*70*	**76,8**	**91**	**103,1**
Tridymit . .	**31,4**	**35,2**		*46,2*		**55**					
Cristobalit .	**34,2**			*43,6*	*48,2*	**55**					
„Entglasung“		*35*	**40,8**	(45,4)			(58,7)	(62,5)		(77,7)	(85,8)

$d = 85{,}5$ mm K_αCu.

Die Zahlen geben die gegenseitigen Abstände der Linien in Millimetern mit einem Fehler von 0,2 mm wieder. Die stärksten Linien sind mit halbfetten, die mittelstarken mit schrägen Ziffern und die schwachen Linien in Klammern gesetzt.

Die Zusammenstellung der Daten für Silikate mit denjenigen für verschiedene Modifikationen des Siliciums zeigt, daß in keinem der untersuchten Natronsilikate SiO_2 in irgend einer Kristallform enthalten ist. Auch im Glase komplizierter Zusammensetzung (Flaschenglas), welches unter langsamer Abkühlung kristallisiert ist, sind keine SiO_2-Kristalle enthalten.

6. Besprechung der erhaltenen Resultate. Als diese Arbeit schon beendet war [1]), sind in der Literatur Angaben veröffentlicht, welche die hier angeführten Daten bestätigen. So haben z. B. G. Morey und N. Bowen [2]), indem sie auf optischem Wege das System Na_2O und SiO_2 untersuchten, gefunden, daß wir bis zu 63 Proz. SiO_2-Gehalt eine Bildung

[1]) Vorgetragen dem IV. russischen Physikerkongreß im Sept. 1924.
[2]) G. Morey und N. Bowen, Journ. phys. chem. **28**, 1171, 1924.

von Na_2SiO_3-Kristallen vor uns haben; von 62 bis 75 Proz. SiO_2-Gehalt bilden sich Kristalle $Na_2Si_2O_5$ und erst in Probestücken mit mehr als 75 Proz. SiO_2 sondert sich kristallinisches SiO_2 aus. Somit müssen wir den Standpunkt von Schönborn annehmen, welcher meint, daß die Existenz kritischer Temperaturgebiete im Glase den Molekularänderungen, nicht aber den Umformungen $\alpha - \beta$ des Quarzes zuzuschreiben ist. Der Umstand, daß nicht nur gewöhnliche Gläser, sondern auch Natronsilikate und andere denselben Charakter der Temperaturabhängigkeit der physikalischen Konstanten aufweisen, wird dadurch erklärt, daß nach den Angaben von Lindh[1]) die SiO_2-Gruppe in den Silikaten Na_2SiO_3 und Ka_2SiO_3 unveränderlich erhalten bleibt.

Der Wert der Energieniveaus K ist in SiO_2 und in den genannten Silikaten derselbe.

Ganz berechtigt ist die Annahme, daß die Umwandlung $\alpha - \beta$ des Quarzes nicht nur mit der Änderung des Kristallgitters, sondern auch mit einer Änderung der Elektronenkoppelung in der SiO_2-Molekel verbunden ist. Wir müssen dann eine Verschiebung der Energieniveaus der die SiO_2-Molekel bildenden Atome Si und O erhalten, was wahrscheinlich mit der Existenz kritischer Temperaturgebiete im Glase im Zusammenhang stehen wird.

7. Resultate. a) Das Glas ist als eine unterkühlte amorphe Flüssigkeit anzusehen. b) Die Existenz der kritischen Temperaturgebiete im Glase ist den Molekularänderungen zuzuschreiben. c) Es ist die Struktur des α-Cristobalits und eine vorläufige Annahme über diejenige des β-Cristobalits angegeben.

Zum Schlusse möchten wir Herrn Akademiker A. Joffé für seine wertvollen Ratschläge und sein beständiges Interesse für diese Arbeit unseren Dank aussprechen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut.

[1]) A. Lindh, ZS. f. Phys. **31**, 210, 1925.

Rote Grenze und Austrittsarbeit lichtelektrischer Elektronen

Von **Rudolf Suhrmann** in Breslau.

(Habilitationsschrift.)

Mit dreizehn Abbildungen. (Eingegangen am 13. Mai 1925.)

Die lichtelektrischen Empfindlichkeitskurven von Platin, Gold und Silber bei verschiedener Gasbeladung werden unter Verwendung empfindlichster Instrumente aufgenommen und aus ihnen unter Anwendung der Theorie der Glühelektronen auf den lichtelektrischen Effekt „lichtelektrische Geraden" berechnet, deren Konstanten M und n das lichtelektrische Verhalten eines Metalls, auch bei verschiedener Gasbeladung, sehr gut charakterisieren. Die Konstante n gestattet die Austrittsarbeit bzw. die Rote Grenze ν_0 beim absoluten Nullpunkt zu berechnen. Mit Hilfe der „lichtelektrischen Geraden" vermag man eine Temperaturskale auf Grund der Strahlung zu definieren und Photozellen zu Gesamtstrahlungspyrometern zu benutzen.

1. Einleitung. Für die quantitative Beschreibung der lichtelektrischen Empfindlichkeit einer Substanz kannte man bisher nur eine Konstante, nämlich die langwellige Grenze der lichtelektrischen Erregung, aus der sich die Austrittsarbeit der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen berechnen ließ. Die experimentelle Ermittlung der „Roten Grenze" erfolgte dabei von zwei Gesichtspunkten aus; entweder maß man die Höchstenergien der austretenden Elektronen in ihrer Abhängigkeit von der Schwingungszahl des auslösenden Lichtes und stellte den Schnittpunkt der aus den Erstenergien erhaltenen Einsteinschen Geraden

$$\varepsilon . V = h . \nu - K$$

mit der Schwingungszahlenabszisse fest, oder man verfolgte die lichtelektrische Empfindlichkeitskurve, d. h. die Kurve, welche die Menge der pro Lichtintensitätseinheit ausgelösten Elektronen in Abhängigkeit von der Wellenlänge darstellt, bis an die Stelle, an der keine Elektrometeraufladungen mehr erhalten wurden.

Die erste der beiden Methoden ist an sich genau, da sie darauf hinausläuft, zwei Gerade miteinander zum Schnitt zu bringen; leider unterliegt sie jedoch zahlreichen, nur schwierig zu vermeidenden Fehlerquellen, wie z. B. der Elektronenreflexion und dem Kontaktpotential. Die zweite ergibt keinen mathematisch eindeutig bestimmten Wert, da die Annäherung der Empfindlichkeitskurve an die Wellenlängenabszisse nicht unter einem genügend bestimmten Winkel erfolgt, und die Lage der Roten Grenze somit von der Empfindlichkeit der benutzten Meß-

instrumente abhängt. Es besteht noch die Möglichkeit, die Empfindlichkeitskurve bis zum Schnitt mit der Abszisse unter Nichtberücksichtigung der ganz kleinen Aufladungen zu extrapolieren, worauf letzten Endes das Verfahren von Millikan hinausläuft; jedoch erscheint dieser Weg etwas gewaltsam, wie man ohne weiteres beim Vergleich der in Fig. 1 abgebildeten Kurven von F. G. Tucker[1]) mit denen der Fig. 3 oder mit denen anderer Autoren[2]) erkennt.

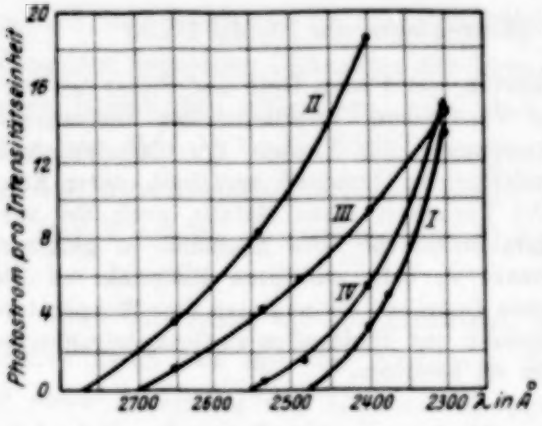


Fig. 1.
Von F. G. Tucker, aufgenommene lichtelektrische Empfindlichkeitskurven (Platin).

Eine bisher nicht benutzte Möglichkeit, die Austrittsarbeit lichtelektrischer Elektronen festzulegen, soll im folgenden dargestellt und experimentell begründet werden; sie erlaubt, die Menge der austretenden Elektronen durch zwei Konstanten zu erfassen und erweitert den Einblick in den Mechanismus der Elektronenauslösung durch Lichtbestrahlung.

2. Problemstellung. Auf Grund der Untersuchungen von Richardson und Compton[3]) und von Ramsauer[4]) über die Austrittsgeschwindigkeiten lichtelektrischer Elektronen wies A. Becker[5]) in einer 1919 erschienenen Arbeit nach, daß die relative Verteilung der Voltgeschwindigkeiten der aus Platin lichtelektrisch durch Bestrahlung mit dem Lichte des Schwarzen Körpers ausgelösten Elektronen dieselbe ist wie die Geschwindigkeitsverteilung der Glühelektronen. Hieraus folgt, daß auch die Elektronenmengen bei beiden Vorgängen derselben Gesetzmäßigkeit unterworfen sind[6]), daß also

$$i = M \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{n}{T}}, \qquad (1)$$

[1]) Phys. Rev. **22**, 578, 1923.

[2]) Von neueren Arbeiten siehe z. B. R. Suhrmann, Ann. d. Phys. **67**, 61, 1922, oder J. W. Hornbeck, Phys. Rev. **24**, 636, 1924.

[3]) Phil. Mag. **24**, 575, 1912.

[4]) Ann. d. Phys. **45**, 1121, 1914.

[5]) Ebenda **60**, 48, 1919.

[6]) Zu ähnlichen Folgerungen gelangen: Richardson (Phil. Mag. **23**, 594, 1912; **27**, 476, 1914) auf Grund thermodynamischer Betrachtungen; Wilson durch quantentheoretische Überlegungen und A. Becker in der oben zitierten Arbeit, ohne jedoch (soweit mir bekannt ist) eine experimentelle Prüfung vorzunehmen. Den Beckerschen Ansatz unterzieht K. Bergwitz (Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **3**,

wobei i die Elektronenmenge ist, die an dem Metall in der Sekunde zur Auslösung gelangt, wenn dieses mit dem Lichte bestrahlt wird, das 1 cm² Oberfläche des Schwarzen Körpers bei der Temperatur T unter dem Raumwinkel 1 senkrecht zur Oberfläche ausstrahlt, und M und n für das bestrahlte Material charakteristische Konstanten bedeuten. Unter Anwendung der Theorie der Glühelektronen läßt sich aus n die Austrittsarbeit Φ_0 bzw. — unter Einführung der Einsteinschen Gleichung — die Rote Grenze ν_0 beim absoluten Nullpunkt in folgender Weise berechnen. Aus der Richardsonschen Theorie der Glühelektronen folgt:

$$n = \frac{\Phi_0 \cdot \varepsilon}{k}; \quad \Phi_0 = \frac{n \cdot k}{\varepsilon} = n \cdot 0{,}862 \cdot 10^{-4} \text{ Volt}, \tag{2}$$

und ferner aus dem $h \cdot \nu$-Gesetz

$$\Phi_0 \cdot \varepsilon = h \cdot \nu_0; \quad \nu_0 = \frac{\Phi_0 \cdot \varepsilon}{h}; \quad \lambda_0 = \frac{1236}{\Phi_0} m\mu. \tag{3}$$

k ist hierin die Boltzmannsche, h die Plancksche Konstante und ε die Elementarladung. Bestehen also die Gleichungen (1), (2) und (3) zu Recht, so vermag man Φ_0 unter Verwendung der lichtelektrischen spektralen Empfindlichkeitskurve bzw. der auf die Strahlung des Schwarzen Körpers bezogenen (schwarzen) Gesamtempfindlichkeitskurve, sehr genau zu bestimmen und erhält in M noch eine weitere, den lichtelektrischen Effekt charakterisierende Konstante.

Die experimentelle Prüfung dieser Beziehungen könnte in der Weise erfolgen, daß man die ausgelöste Elektronenmenge bei verschiedenen Temperaturen des Schwarzen Körpers mißt, und außerdem die lichtelektrische Empfindlichkeitskurve mit sehr empfindlichen Instrumenten aufnimmt, oder in einfacher Weise dadurch, daß man eine Anzahl der Werte $f(\nu)$ dieser Kurve mit den zugehörigen Werten $E(\nu, T)$ der Planckschen Strahlungsformel multipliziert und die Fläche, welche von der so erhaltenen (schwarzen) Gesamtempfindlichkeitskurve $[f(\nu) \cdot E(\nu, T)]$ und der Schwingungszahlenabzisse begrenzt wird, integriert. Das Integral ergibt dann die Elektronenmenge, welche an dem betreffenden Material ausgelöst würde, wenn es mit dem Lichte des Schwarzen Körpers von

---

25, 1922, Nr. 1) einer gewissen experimentellen Prüfung, indem er eine Kaliumzelle mit dem Lichte eines Schwarzen Körpers bestrahlt, er macht indessen keine quantitativen Angaben über seine Ergebnisse und unterläßt es, ebenso wie die beiden anderen Autoren, die obige Beziehung zur quantitativen lichtelektrischen Charakterisierung des bestrahlten Materials heranzuziehen.

der Temperatur T bestrahlt wird. Es ist also durch das Experiment nachzuweisen, daß

$$i = \int_{\nu'}^{\nu_\infty} f(\nu) . E(\nu, T) . d\nu = M . T^2 . e^{-\frac{h . \nu_0}{k . T}} = M . T^2 . e^{-\frac{n}{T}}, \qquad (4)$$

wobei ν' die beobachtete Rote Grenze und ν_∞ eine genügend große Schwingungszahl (nämlich die Stelle, an der sich die Gesamtempfindlichkeitskurve der Abszisse genügend genähert hat) bedeuten.

Durch Logarithmieren von (4) ergibt sich

$$\log i = \log M + 2 \log T - \frac{n}{T} \cdot \log e,$$

$$\log i - 2 . \log T = - \frac{1}{T} \cdot n \cdot \log e + \log M. \qquad (5)$$

Trägt man also $\log i - 2 \log T$ als Ordinate und $\frac{1}{T}$ als Abszisse auf, so erhält man, falls die Gesetzmäßigkeit gilt, eine Gerade, deren Konstanten M und n und damit die Austrittsarbeit der lichtelektrischen Elektronen zu berechnen gestatten. Diese lichtelektrische Gerade charakterisiert den lichtelektrischen Effekt einer Substanz in ähnlicher Weise, wie die Richardson-Gerade ihre Glühelektronenemission.

Zur Prüfung der Beziehung (4) mußten die lichtelektrischen Empfindlichkeitskurven verschiedener Metalle mit großer Sorgfalt und unter Verwendung möglichst empfindlicher Instrumente aufgenommen und daraus die Gesamtempfindlichkeitskurven und die lichtelektrischen Geraden [Gleichung (5)] berechnet werden. Es gelang auf diese Weise, die Beziehung (4) bei Platin, Gold und Silber aufs beste zu bestätigen und die lichtelektrischen Konstanten M und n bzw. Φ_0 oder λ_0 daraus abzuleiten.

3. Versuchsanordnung. Das Licht einer Quarzquecksilberlampe mit gerader Durchsicht von Heraeus, Hanau, trat in einen Ultraviolettmonochromator mit doppelter Zerlegung von C. Zeiss, Jena, ein und fiel, nachdem es den Austrittsspalt durchsetzt hatte, entweder auf eine nach den Angaben des Verfassers von Zeiss konstruierte Thermosäule oder in die lichtelektrische Zelle; und zwar wurde die betreffende Quecksilberlinie mittels eines Quarzflußspatachromaten, der auf einem Kreuzschlitten befestigt war, auf die zu untersuchende Metallfolie projiziert. Die Thermosäule stand mit einem Paschengalvano-

meter in Verbindung, dessen Empfindlichkeit $3{,}76 \cdot 10^{-10}$ Amp./Skt. betrug[1]); 1 Skt. Galvanometerausschlag entsprach $4{,}92 \cdot 10^{-9}$ cal/sec. Die Breite des Ein- und Austrittsspaltes betrug 0,5 mm.

Die lichtelektrische Zelle (Fig. 2) bestand aus einer großen, innen versilberten Glaskugel von 20 cm Durchmesser, in welche die Metallfolie F und die Anode A mittels eines Schliffes von oben eingeführt waren. Die Metallfolie wurde von zwei durch Bernstein isolierten Kupferstäben gehalten, die entweder mit einem Glühstromkreis oder einem Quadrantelektrometer nach Dolezalek von maximal 16800 Skt./Volt Empfindlichkeit[1]) in Verbindung standen. Die Anode bestand aus Nickeldrahtnetz und umgab die Folie konzentrisch; der Folienmitte gegenüber hatte sie eine Öffnung in der Größe des hindurchtretenden Lichtbündels. Für den Lichteintritt besaß die Zelle einen Tubus T mit eingeschliffenem hohlen Quarzstopfen, der das Eintreten von Siegellackdämpfen in das Zelleninnere verhinderte. Der Raum zwischen der Quarzplatte Q_1 und dem Stopfen Q_2 stand durch ein seitliches Rohr r in Verbindung mit dem nach der Kühlung K_2 und der Pumpe führenden Rohre R. Direkt an die Zelle war ein mit Blattgold gefülltes Rohr K_1 angesetzt, das nach dem Ausheizen – ebenso wie K_2 – während der Versuche in flüssige Luft tauchte. Die Versilberung der Zelle und des Glasrohres, welches als Fortsetzung des Konus die Anode trug, lag an Erde. Das gesamte System, einschließlich des Elektrometers, hatte eine Kapazität von 189 cm. Das Anodenpotential betrug 320 Volt, die Sättigung war jedoch bereits bei 10 Volt vollkommen.

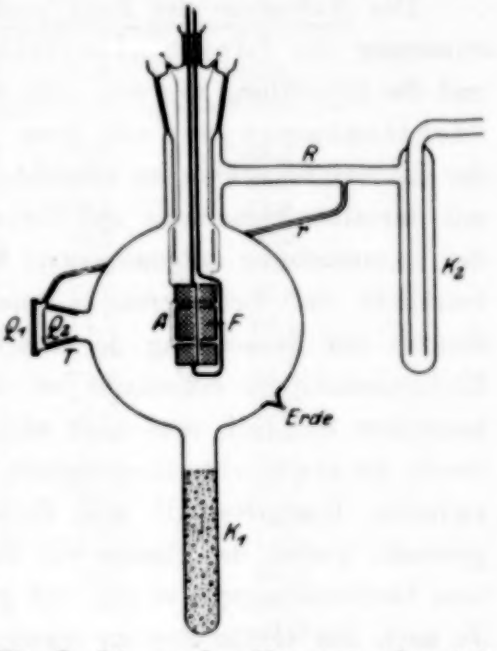


Fig. 2. Die zu den Messungen benutzte lichtelektrische Zelle.

Da nicht die Anode, sondern die Folie selbst am Elektrometer lag, war die elektrische Anordnung ziemlich kompliziert, andererseits ver-

[1]) Wegen der hohen Empfindlichkeit von Galvanometer und Elektrometer mußten sämtliche Messungen nachts ausgeführt werden, da tagsüber Straßenbahnstörungen und mechanische Erschütterungen ein zuverlässiges Ablesen der Instrumente unmöglich machten.

größerte diese Art der Schaltung die Zuverlässigkeit der Messungen wesentlich, da hierdurch tatsächlich alle sich von der Folie entfernenden Elektronen zur Messung gelangten. Die gesamte elektrostatische Leitung war natürlich auf das sorgfältigste elektrostatisch geschützt.

Als Pumpen dienten eine Quecksilberdampfstrahlpumpe und eine Gaedesche Diffusionspumpe, welche die Apparatur während der Messungen dauernd auf Klebvakuum hielt. Die Entgasung der Folie wurde in der an anderer Stelle [1]) ausführlich beschriebenen Weise vorgenommen, wobei eine Kontaktuhr mit Relais die Glühdauer regelte.

Die Aufnahme der Empfindlichkeitskurven erforderte die Bestimmung der Linienintensität mit Thermosäule und Galvanometer und die Ermittlung der von einer bestimmten Quecksilberlinie ausgelösten Elektronenmengen mit dem Elektrometer. Um die Bestimmung der Linienintensitäten zu erleichtern, brannte die Quecksilberlampe stets mit derselben Spannung und Stromstärke, so daß verschiedene während der Untersuchung aufgenommene Meßreihen Intensitäten ergaben, die nur innerhalb der Fehlergrenzen voneinander abwichen; ihre Mittelwerte dienten zur Berechnung der Empfindlichkeitskurven. Das Messen der Elektronenströme erforderte bei der hohen Elektrometerempfindlichkeit besondere Sorgfalt, erst nach einiger Übung und einigen Vorversuchen wurde die erwünschte Genauigkeit dadurch erreicht, daß in dem Lichtweg zwischen Austrittsspalt und Zelle ein weiterer Lichtverschluß angebracht wurde, der ebenso wie der vor dem Monochromator befindliche vom Beobachtungsplatze aus mit großer Präzision bedient werden konnte. Je nach der Größe der zu messenden Ströme ermittelte man entweder den Endausschlag des Elektrometers, wenn das Licht die Folie eine bestimmte Anzahl von Sekunden getroffen hatte, oder man stellte (bei sehr kleinen Strömen) die Aufladegeschwindigkeit des Elektrometers fest. Durch die Kombination dieser beiden Meßmethoden wurde der Meßbereich beträchtlich erweitert, so daß auch die kleinen Ströme in der Nähe der Roten Grenze mit verhältnismäßig großer Genauigkeit gemessen werden konnten.

Der Quotient aus Elektrometeraufladung und Linienintensität ergab noch nicht die wirkliche lichtelektrische Empfindlichkeit, da ein Teil der mit der Thermosäule gemessenen Linienintensität dadurch abgeblendet wurde, daß der Achromat (zwischen Monochromatorspalt und Zelle) das

[1]) R. Suhrmann, ZS. f. techn. Phys. 4, 304, 1923.

Strahlenbündel nicht vollkommen umfaßte; dieser Lichtverlust sowie die Verluste durch Reflexion und Absorption in der Optik wurden getrennt bestimmt und bei der Berechnung der Kurven berücksichtigt. Auch die Lichtverluste durch das Reflexionsvermögen der zu untersuchenden Metallfolie mußte man in Rechnung stellen, damit die Empfindlichkeitskurven die von der absorbierten Lichteinheit ausgelösten Elektronenmengen wiedergaben. Zu diesem Zwecke wurden die folgenden Werte (Tabelle 1) aus den im Landolt-Börnstein angegebenen Zahlen interpoliert:

Tabelle 1.

Absorptionsvermögen in Prozenten des auffallenden Lichtes.

Wellenlänge in mμ	Platin	Gold	Silber
222,5	70,2	77,8	83,2
224,0	70,0	77,5	82,8
226,2	69,8	77,2	81,8
230,1	69,1	76,7	80,6
237,8	67,9	75,3	78,2
239,9	67,7	75,0	77,8
248,2	66,4	74,1	76,1
254,0	65,5	73,5	75,2
257,6	65,0	72,8	75,2
265,5	64,0	71,9	75,2
269,9	63,3	71,4	75,6
280,3	62,3	70,2	77,8
289,3	61,7	69,1	80,7
296,7	61,1	68,2	84,0
302,2	60,4	67,8	87,0
313,2	59,8	66,7	94,2
334,1	58,2	—	51,7
365,5	56,0	—	21,3

4. Messungsergebnisse. Die Platin-, Gold- und Silberfolien, an denen die Messungen erfolgten, waren von Heraeus, Hanau, als reinste Metallfolien bezogen und hatten eine Länge von 60 mm, eine Breite von 2 mm und eine Dicke von 0,01 mm. Sie wurden in folgender Weise lichtelektrisch untersucht. Nachdem sich die betreffende Folie zwei Tage im Hochvakuum befunden hatte, nahm man zunächst die Empfindlichkeitskurve des nicht vorbehandelten Metalls auf, das also noch mit einer Oberflächengashaut versehen war. Letztere wurde darauf durch kurzes heftiges Glühen (im Hochvakuum) beseitigt [1]) und nach ein bis zwei Stunden die Empfindlichkeitskurve

[1]) Näheres hierüber in der Zusammfassung von R. Suhrmann, ZS. f. techn. Phys., l. c.

des im Innern noch gasbeladenen aber von der Gashaut befreiten Metalls gemessen. Durch Glühen in kurzen Zwischenräumen mit Hilfe der erwähnten Kontaktuhr entgaste man dann die Folie allmählich und nahm in größeren Intervallen von mehreren Stunden bis zu mehreren Tagen wiederum Empfindlichkeitskurven auf, bis sich konstante Werte ergaben, die als Werte des gasfreien Metalls angesehen werden dürfen.

Platin. Die in Tabelle 3 angeführten Messungen an Platin entsprechen folgender Folienbehandlung:

Pt III_0 ist ungeglüht, mit Gashaut. (Die römische Ziffer bedeutet in allen Fällen die Nummer der untersuchten Folie.)

Pt II_1 ist einmal 15 Sek. lang bei 1400°C geglüht; ohne Oberflächenhaut, aber noch gasbeladen.

Pt III_1 ebenso.

Pt III_2 75 Min. bei 1500°C intermittierend geglüht. (Die angegebene Zeit bedeutet jedesmal die Glühdauer zwischen zwei Meßreihen.)

Pt III_3 150 Min. bei 1500°C intermittierend geglüht.

Pt III_4 780 Min. bei 1500°C intermittierend geglüht.

Pt IV_5 1440 Min. bei 1500°C intermittierend geglüht.

Um ein Beispiel der Versuchsreihen zu geben, sind in Tabelle 2 alle einzelnen Werte für Pt II_1 angegeben.

Es bedeuten also:

a die Aufladegeschwindigkeit des Elektrometers, die proportional der ausgelösten Elektronenmenge ist.

n die Intensität der betreffenden Quecksilberlinie in Galvanometer-Skt.

a/n die lichtelektrische Empfindlichkeit des Metalls für die betreffende Wellenlänge.

Die nächste (sechste) Kolonne enthält dieselben Werte unter Berücksichtigung des Lichtverlustes in der Optik zwischen Austrittsspalt und Folie; die siebente Kolonne diese Werte, wenn zugleich das Reflexionsvermögen der Platinfolie berücksichtigt ist, und die achte Kolonne gibt diese Zahlen an, umgerechnet auf absolutes Maß. Die Werte $a/n \cdot 10^{-6}$ in Coul./cal geben also die eigentliche lichtelektrische Empfindlichkeit der Folie wieder.

Tabelle 2.

Lichtelektrische Empfindlichkeit von gasbeladenem Platin ($Pt\ II_1$).

Wellenlänge λ ($m\mu$)	Schwingungszahl ν (10^{13})	Lichtelektr. Aufladung a Elektrometer-Skt. in 1 sec	Lichtintensität n Galvanometerausschlag in Skt.	a/n	a/n Lichtverluste in der Optik berücksichtigt	a/n Reflexionsvermögen des Metalls berücksichtigt	$\frac{a}{n}$ in $\frac{\text{Coul.}}{\text{cal}} \cdot 10^{-6}$
222,5	134,8	119,0	7,5	15,86	123,7	176,3	667
224,0	133,9	116,3	8.1	14,36	110,7	158,2	599
226,2	132,6	123,7	9,1	12,37	103,1	147,7	559
230,1	130,4	255,0	20,8	12,27	90,5	131,0	496
237,8	126,2	353,4	34,9	10,12	71,2	105,0	397
239,9	125,1	406	41,3	9,84	68,4	101,0	382
248,2	120,9	704	90,5	7,78	51,5	77,6	294
257,6	116,5	460	66,1	6,96	43,9	67,5	255
265,5	113,0	922	180,9	5,09	31,1	48,6	183,8
269,9	111,2	269	69,8	3,85	23,0	36,4	137,8
280,3	107,0	281	140,5	2,00	11,55	18,49	70,0
289,3	103,7	41,7	52,9	0,787	4,44	7,20	27,2
296,7	101,1	21,56	128,0	0,168	0,932	1,53	5,78
302,2	99,3	33,3	278,5	0,120	0,654	1,08	4,10
313,2	95,8	1,89	409,1	0,00462	0,0246	0,0412	0,129
334,1	89,8	0,70	87,6	0,0080	—	—	—
365,5	82,2	0,53	680,0	0,00078	—	—	—

Tabelle 3. Lichtelektrische Empfindlichkeit von Platin.

Wellenlänge λ ($m\mu$)	Schwingungszahl ν (10^{13})	Coul./cal. 10^{-6}					
		Vor dem Glühen	Nach kurzem Glühen	Mit fortschreitender Entgasung →			
		$Pt\ III_0$	$Pt\ III_1$	$Pt\ III_2$	$Pt\ III_3$	$Pt\ III_4$	$Pt\ IV_5$
222,5	134,8	65,8	339	94,4	103,4	60,4	30,0
224,0	133,9	62,7	329	88,7	105,8	50,2	27,2
226,2	132,6	57,4	309	82,1	85,4	45,3	24,3
230,1	130,4	47,2	277	66,9	81,9	39,0	19,77
237,8	126,2	24,1	203	42,1	50,1	22,7	11,52
239,9	125,1	19,09	188,9	36,2	43,3	19,39	9,85
248,2	120,9	6,67	140,0	24,0	27,3	10,37	4,80
254,0	118,1	2,20	130,2	17,71	21,9	6,68	2,80
257,6	116,5	0,732	101,0	12,73	14,88	3,71	2,13
265,5	113,0	0,0250	65,5	6,40	6,40	0,954	0,184
269,9	111,2	—	44,6	3,01	3,31	0,389	0,142
280,3	107,0	—	14,96	0,446	0,507	0,0589	0,0241
289,3	103,7	—	4,33	0,079	0,184	—	—
296,7	101,1	—	0,890	0,0214	0,064	0,0138	—
302,2	99,3	—	0,234	—	—	0,0084	—
313,2	95,8	—	0,0423	—	—	—	—

Tabelle 3 enthält die an den übrigen Platinfolien ausgeführten Meßreihen. Man ersieht aus der Tabelle, wie der Verfasser[1]) in einer früheren Arbeit bereits feststellte und wie von F. G. Tucker[2]) bestätigt wurde,

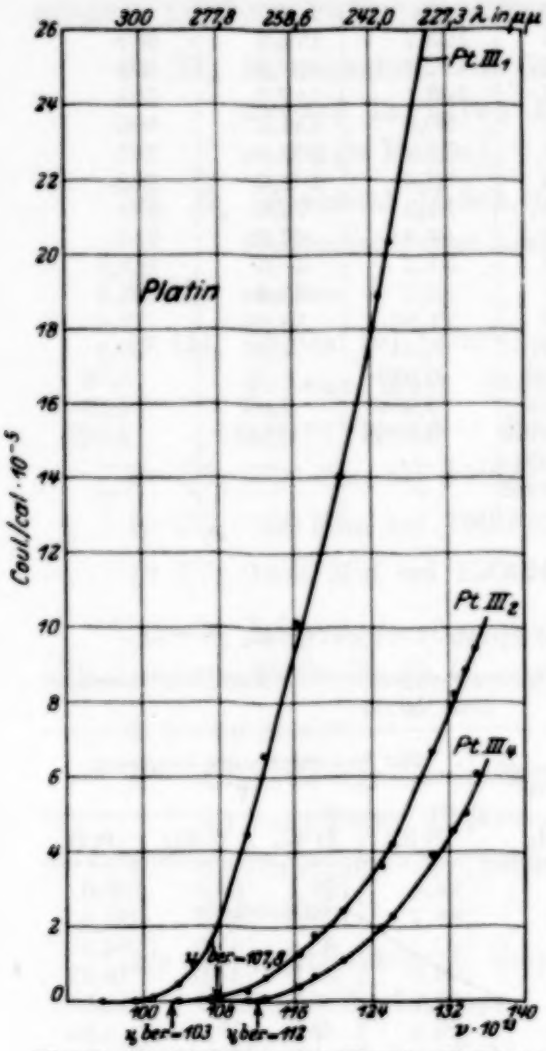


Fig. 3. Lichtelektrische Empfindlichkeitskurven von Platin.

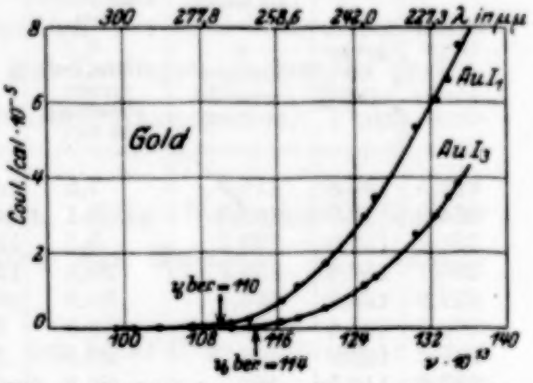


Fig. 4. Lichtelektrische Empfindlichkeitskurven von Gold.

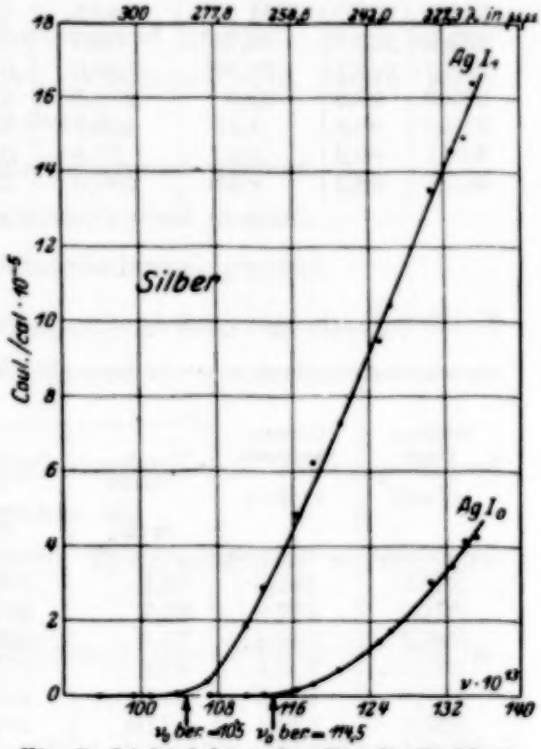


Fig. 5. Lichtelektrische Empfindlichkeitskurven von Silber.

daß die Empfindlichkeit des Platins mit Beseitigung der Oberflächenhaut zunächst anwächst, da nun auch die langsamen Elektronen, die sonst von

---

[1]) R. Suhrmann, Ann. d. Phys., l. c.
[2]) l. c.

der Gashaut zurückgehalten wurden, entweichen können[1]), und daß sich die Empfindlichkeit mit Beseitigung der inneren Gasbeladung schließlich einem gewissen Endwert nähert. (Bei weiterem Glühen wurde keine Verminderung der Empfindlichkeit mehr beobachtet.) Das Neue an diesen Versuchen liegt vor allem an den Endwerten und ferner darin, daß auch die sehr kleinen Aufladungen infolge der großen Empfindlichkeit der Apparatur relativ genau gemessen werden konnten, was für die später anzustellenden Betrachtungen wesentlich ist. Einige Meßreihen sind in Fig. 3 wiedergegeben.

Tabelle 4. Lichtelektrische Empfindlichkeit von Gold.

Wellenlänge λ ($m\mu$)	Schwingungszahl ν (10^{13})	Coul./cal . 10^{-6}			
		Vor dem Glühen Au I_0	Nach kurzem Glühen Au I_1	Mit fortschreitender Entgasung →	
				Au I_2	Au I_3
222,5	134,8	38,5	75,1	40,6	38,3
224,0	133,9	36,0	66,1	37,0	34,6
226,2	132,6	32,2	60,8	31,3	29,9
230,1	130,4	25,5	53,6	26,1	24,8
237,8	126,2	14,42	34,8	14,08	13,38
239,9	125,1	12,27	29,9	12,12	11,22
248,2	120,9	5,14	17,12	5,14	5,06
254,0	118,1	2,37	11,24	2,77	2,72
257,6	116,5	1,113	7,55	1,350	1,583
265,5	113,0	0,0569	2,26	0,1812	0,227
269,9	111,2	0,00498	1,127	0,1315	0,187
280,3	107,0	—	0,352	0,0386	0,0474
289,3	103,7	—	0,1575	—	—
296,7	101,1	—	0,0806	—	—
302,2	99,3	—	0,0362	—	—

Gold. Tabelle 4 zeigt die an Goldfolie erhaltenen Empfindlichkeitswerte und Fig. 4 einige der entsprechenden Kurven, wenn die Folie der folgenden Behandlung unterworfen wurde:

Au I_0 ungeglüht, mit Gashaut.

Au I_1 einmal 20 Sek. lang bei 1000° geglüht; ohne Oberflächenhaut, aber noch gasbeladen.

Au I_2 1140 Min. bei 1000° C intermittierend geglüht.

Au I_3 1260 Min. bei 1020° C intermittierend geglüht.

Auch Gold besitzt augenscheinlich zunächst eine Gashaut, die bei kurzem heftigen Glühen verschwindet. Mit zunehmender Glühdauer

[1]) Daß dies bereits vom Verfasser festgestellt wurde, hat Herr O. Klemperer, ZS. f. Phys. **16**, 299, 1923, offenbar übersehen.

nimmt die Empfindlichkeit etwas ab, aber weniger als bei Platin; Gold enthält also wohl nicht so viel absorbiertes Gas wie Platin.

Tabelle 5. Lichtelektrische Empfindlichkeit von Silber.

Wellenlänge λ ($m\mu$)	Schwingungszahl ν (10^{13})	Coul./cal. 10^{-6}		
		Vor dem Glühen $Ag\,I_0$	Nach kurzem Glühen $Ag\,I_1$	Nach langem Glühen $Ag\,II_2$
222,5	134,8	42,2	163,8	181,4
224,0	133,9	40,9	149,2	172,7
226,2	132,6	35,0	145,3	173,7
230,1	130,4	30,4	135,6	167,2
237,8	126,2	17,10	104,2	128,5
239,9	125,1	14,43	94,8	121,5
248,2	120,9	6,37	72,4	101,1
254,0	118,1	3,07	62,1	91,5
257,6	116,5	1,502	48,4	74,6
265,5	113,0	0,165	29,0	50,5
269,9	111,2	0,0662	18,85	35,1
280,3	107,0	0,0318	3,68	10,79
289,3	103,7	—	0,446	1,808
296,7	101,1	—	0,139	0,215
302,2	99,3	—	0,0256	0,0666
—	—	—	0,00961	0,0328

Silber. In Tabelle 5 sind die an Silberfolien gemessenen Werte, in Fig. 5 einige Kurven enthalten; die Folien waren folgender Behandlung ausgesetzt:

$Ag\,I_0$ ungeglüht, mit Oberflächenhaut.

$Ag\,I_1$ einmal 20 Sek. lang bei 900° C geglüht; Oberflächenhaut beseitigt.

$Ag\,II_2$ 1140 Min. bei 900° C intermittierend geglüht.

Wie Platin und Gold, ist auch Silber mit einer die langsamen Elektronen hindernden Oberflächenhaut versehen, die durch kurzes heftiges Glühen zu beseitigen ist. Eine innere, die Elektronenemission fördernde Gasbeladung ist dagegen im Gegensatz zu Platin und Gold offenbar nicht vorhanden, da die Empfindlichkeit nach dem Beseitigen der Oberflächenhaut auch durch langes und heftiges Glühen im Vakuum nicht herabgedrückt werden kann. Da nun Silber bekanntlich Sauerstoff in beträchtlichen Mengen absorbiert (und beim Glühen im Vakuum natürlich auch wieder teilweise abgibt), so hat dieses Gas offenbar keinen Einfluß auf die Menge der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen. Andererseits absorbiert Silber nach A. Sieverts[1]) keinen Wasserstoff, Platin dagegen nimmt Wasserstoff verhältnismäßig gut auf.

[1]) A. Sieverts und Joh. Hagenacker, ZS. f. phys. Chem. **68**, 115, 1910.

Hieraus dürfte man schließen, daß die verstärkte Emission von gasbeladenem Platin auf den Gehalt an Wasserstoff zurückzuführen ist[1]); und umgekehrt läßt sich aus der geringen Verminderung der lichtelektrischen Emission des Goldes bei langer Glühdauer schließen, daß dieses Metall nur sehr wenig Wasserstoff absorbiert[2]).

5. Berechnung der lichtelektrischen Konstanten[3]). Gesamtstrahlungskurven. Wie in Abschnitt 2 auseinandergesetzt wurde, erhält man die Konstanten M und n der (schwarzen) lichtelektrischen Gesamtempfindlichkeit, indem man die für einzelne ν bzw. λ erhaltenen Werte $f(\nu)$ der spektralen Empfindlichkeitskurve mit $E(\nu, T)$, dem aus der Planckschen Formel zu berechnenden Strahlungswert bei der Schwingungszahl ν und der Temperatur T des Schwarzen Körpers, multipliziert und die Flächen der so erhaltenen Gesamtempfindlichkeitskurven integriert. Die Fig. 6, 7, 8 und 9 veranschaulichen die Form dieser Kurven[4]). Man erkennt zunächst an Fig. 6 und 7 den Gaseinfluß; die Kurven der gasbeladenen Folie Pt II_1 (Fig 6) liegen in der Hauptsache im Quarzultraviolett, verschieben sich dagegen mit der Entgasung bei Pt IV_1 (Fig. 7) nach kürzeren Wellen, zugleich nimmt der relative Anteil des kurzwelligen Lichtes stärker zu. Aus Fig. 8 und 9 ersieht man, daß sich nicht nur die Lage, sondern anscheinend auch der Charakter der Kurven mit dem Material ändert. Bemerkenswert ist, daß die an Silber ausgelöste Gesamtstrahlung bis zu 2000° abs. noch innerhalb des bequem zugänglichen Ultraviolett liegt.

Die Gesamtmengen der an den Folien von der Strahlung des Schwarzen Körpers ausgelösten Elektronen (die durch Integration der Flächen zwischen den Gesamtempfindlichkeitskurven und der Abszisse erhalten wurden) sind für einige Folien und Entgasungszustände aus Tabelle 6 zu entnehmen. Man ersieht aus den Zahlen das außerordentlich

---

[1]) Auch die erhöhte glühelektrische Emission gasbeladener Metalle spricht hierfür, denn auch Tantal und Wolfram, an denen vom Verfasser (ZS. f. Phys. **13**, 17, 1923) und von H. Simon (ZS. f. techn. Phys. **5**, 221, 1924) eine Vergrößerung der Emission durch Gasbeladung gefunden wurde, absorbieren bekanntlich Wasserstoff.

[2]) Die Absorptionsfähigkeit von Gold für Wasserstoff ist auf direktem Wege (soweit mir bekannt) noch nicht untersucht worden.

[3]) Bei den zum Teil recht langwierigen Berechnungen war mir Herr stud. Hans Woitinek mit Eifer und Umsicht behilflich; ihm sowie Herrn cand. Klaus Clusius bin ich für freundliche Hilfeleistung zu herzlichem Danke verpflichtet.

[4]) Die Faktoren, mit denen die Ordinatenwerte der einzelnen Kurven zu multiplizieren sind, befinden sich an dem Höchstwert jeder Kurve.

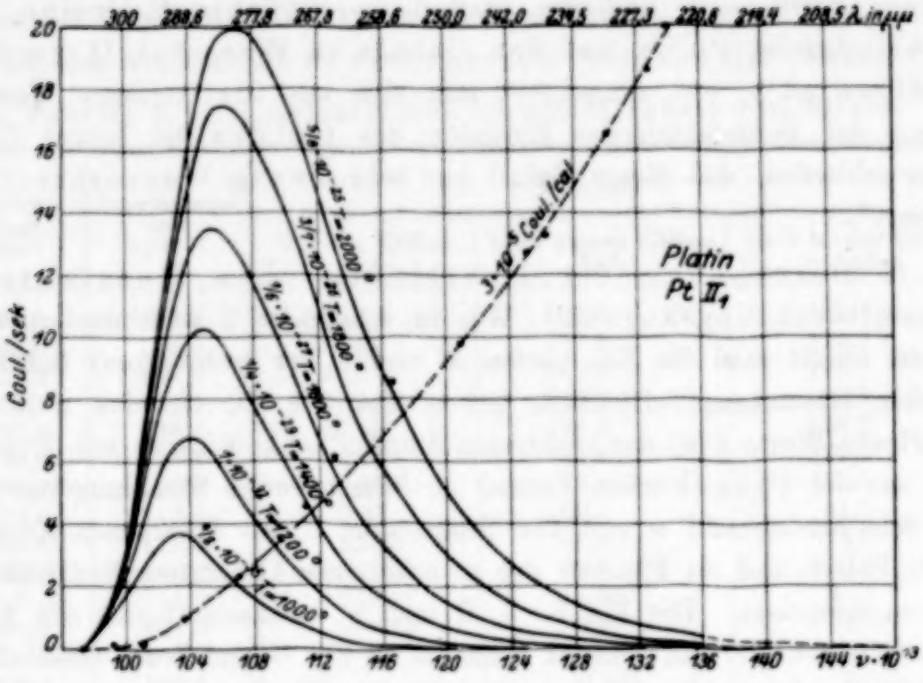


Fig. 6. Gesamtempfindlichkeitskurven und spektrale Empfindlichkeitskurve (gestrichelt) von gasbeladenem Platin.

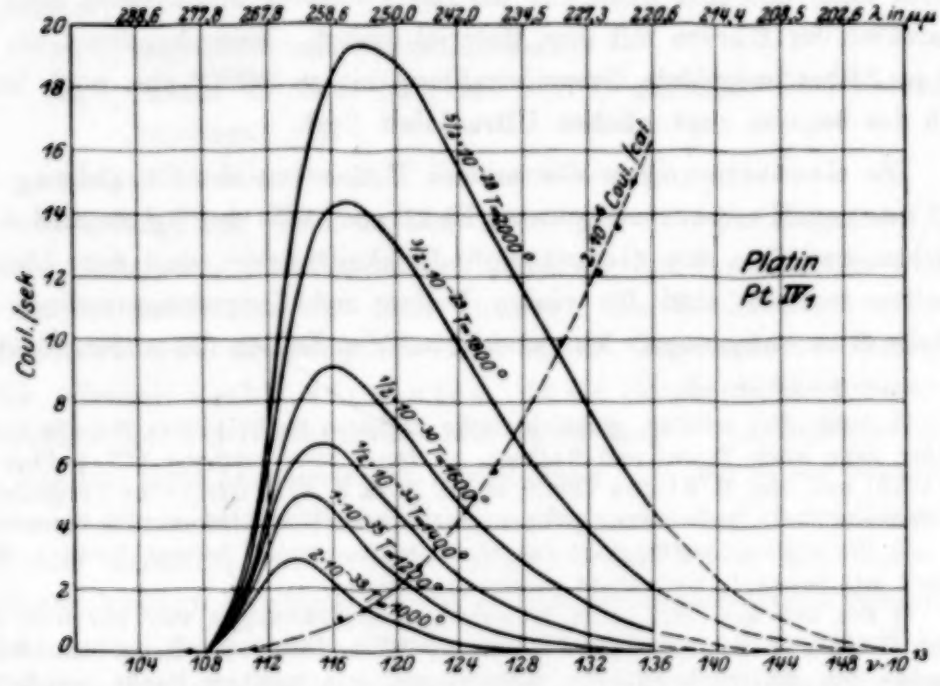


Fig. 7. Gesamtempfindlichkeitskurven und spektrale Empfindlichkeitskurve (gestrichelt) von entgastem Platin.

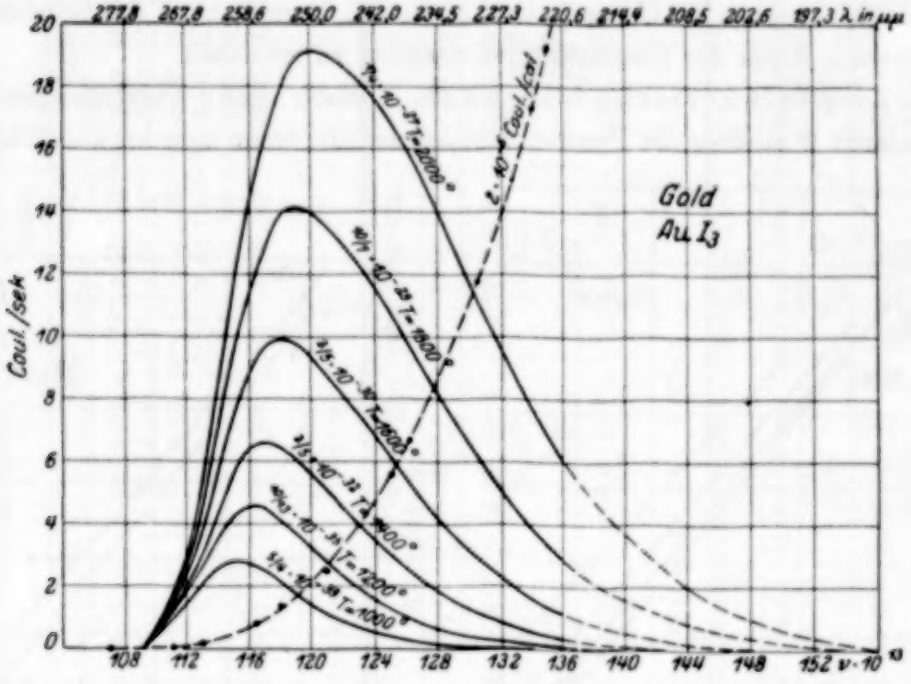


Fig. 8. Gesamtempfindlichkeitskurven und spektrale Empfindlichkeitskurve (gestrichelt) von entgastem Gold.

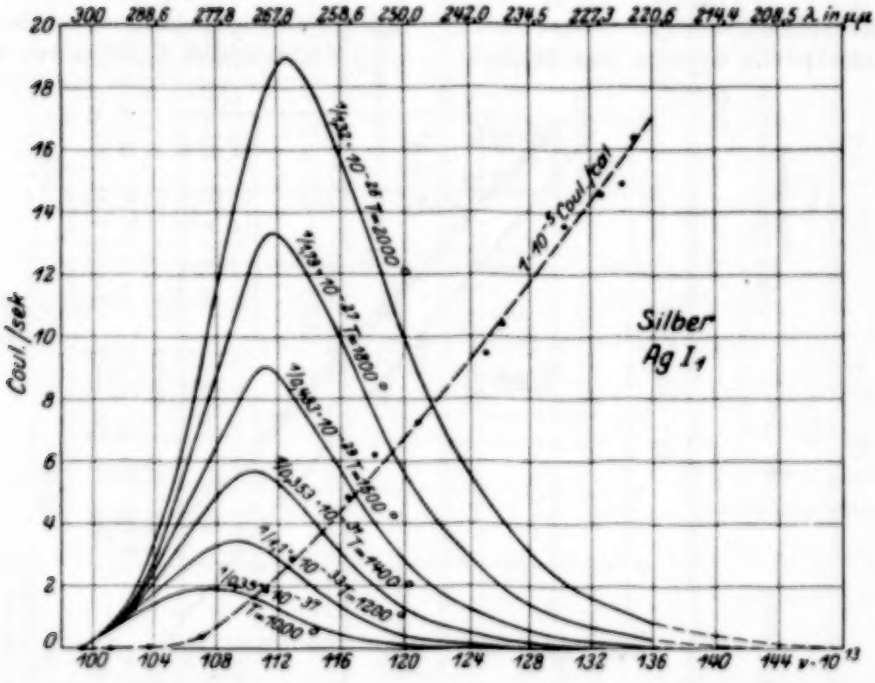


Fig. 9. Gesamtempfindlichkeitskurven und spektrale Empfindlichkeitskurve (gestrichelt) von gasfreiem Silber.

starke Anwachsen der Gesamtemission mit der Temperatur T des Schwarzen Körpers. Auch der Gaseinfluß ist deutlich zu erkennen.

Lichtelektrische Geraden. Nach den Überlegungen in Abschnitt 2 mußten die Punkte, die man erhält, wenn man $\log i - 2 \log T$

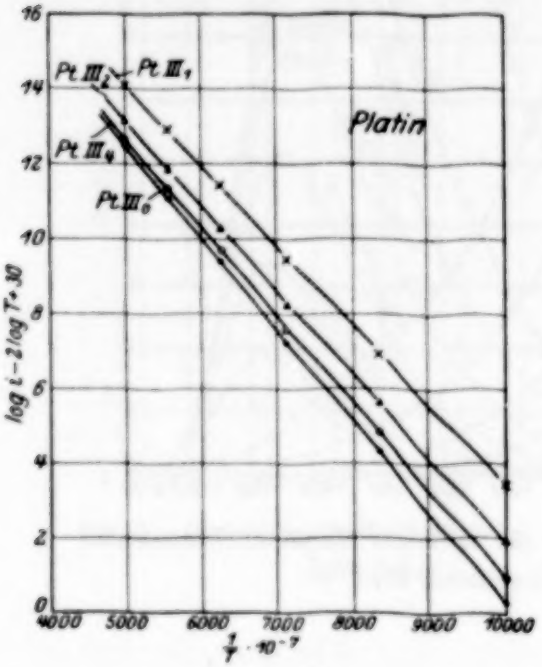


Fig. 10.
Aus den Empfindlichkeitskurven berechnete lichtelektrische Geraden von Platin.

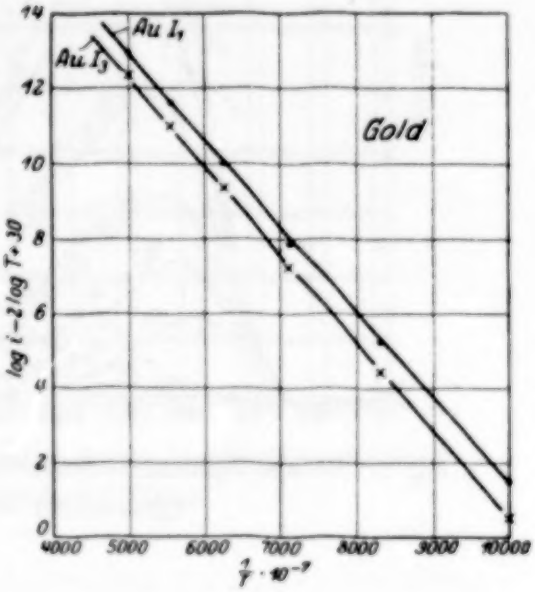


Fig. 11.
Aus den Empfindlichkeitskurven berechnete lichtelektrische Geraden von Gold.

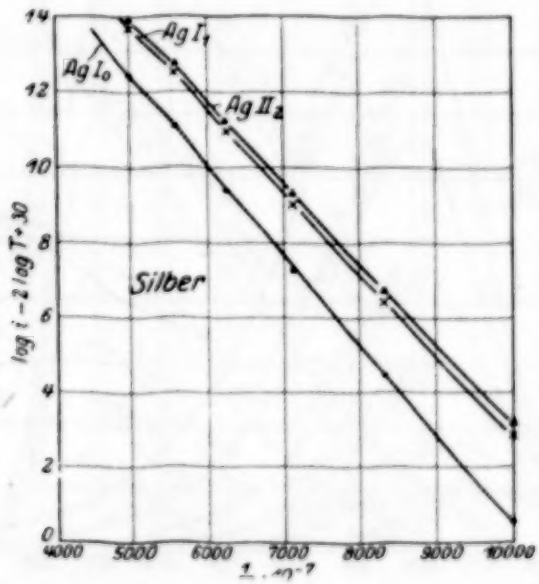


Fig. 12. Aus den Empfindlichkeitskurven berechnete lichtelektrische Geraden von Silber.

Tabelle 6. Durch die Gesamtstrahlung des Schwarzen Körpers in der Sekunde ausgelöste Elektronenmengen i in Coul.

Temperatur des Schwarzen Körpers T abs.	Platin			Gold			Silber		
	$Pt\,III_0$	$Pt\,III_1$	$Pt\,IV_5$	$Au\,I_0$	$Au\,I_1$	$Au\,I_3$	$Ag\,I_0$	$Ag\,I_1$	$Ag\,II_2$
1000^0	$1{,}93 \cdot 10^{-24}$	$2{,}68 \cdot 10^{-21}$	$4{,}97 \cdot 10^{-24}$	$2{,}17 \cdot 10^{-24}$	$3{,}14 \cdot 10^{-23}$	$3{,}18 \cdot 10^{-24}$	$3{,}32 \cdot 10^{-24}$	$6{,}51 \cdot 10^{-22}$	$1{,}50 \cdot 10^{-21}$
1200	$2{,}98 \cdot 10^{-20}$	$1{,}30 \cdot 10^{-17}$	$4{,}99 \cdot 10^{-20}$	$2{,}98 \cdot 10^{-20}$	$2{,}65 \cdot 10^{-19}$	$3{,}80 \cdot 10^{-20}$	$4{,}12 \cdot 10^{-20}$	$4{,}16 \cdot 10^{-18}$	$8{,}27 \cdot 10^{-18}$
1400	$3{,}21 \cdot 10^{-17}$	$6{,}21 \cdot 10^{-15}$	$3{,}97 \cdot 10^{-17}$	$2{,}89 \cdot 10^{-17}$	$1{,}84 \cdot 10^{-16}$	$3{,}31 \cdot 10^{-17}$	$3{,}80 \cdot 10^{-17}$	$2{,}04 \cdot 10^{-15}$	$4{,}17 \cdot 10^{-15}$
1600	$6{,}43 \cdot 10^{-15}$	$6{,}76 \cdot 10^{-13}$	$6{,}26 \cdot 10^{-15}$	$5{,}35 \cdot 10^{-15}$	$2{,}73 \cdot 10^{-14}$	$5{,}76 \cdot 10^{-15}$	$6{,}73 \cdot 10^{-15}$	$2{,}42 \cdot 10^{-13}$	$4{,}66 \cdot 10^{-13}$
1800	$4{,}10 \cdot 10^{-13}$	$2{,}73 \cdot 10^{-11}$	$3{,}48 \cdot 10^{-13}$	$3{,}26 \cdot 10^{-13}$	$1{,}39 \cdot 10^{-12}$	$3{,}39 \cdot 10^{-13}$	$3{,}99 \cdot 10^{-13}$	$1{,}04 \cdot 10^{-11}$	$1{,}92 \cdot 10^{-11}$
2000	$1{,}21 \cdot 10^{-11}$	$5{,}40 \cdot 10^{-10}$	$8{,}97 \cdot 10^{-12}$	$8{,}99 \cdot 10^{-12}$	$3{,}33 \cdot 10^{-11}$	$9{,}16 \cdot 10^{-12}$	$1{,}09 \cdot 10^{-11}$	$2{,}18 \cdot 10^{-10}$	$3{,}86 \cdot 10^{-10}$

Tabelle 7a. Lichtelektrische Konstanten für Platin.

Konstante	Mit Gashaut	Ohne Oberflächenhaut, gasbeladen		Mit fortschreitender Entgasung →			
	$Pt\,III_0$	$Pt\,II_1$	$Pt\,III_1$	$Pt\,III_2$	$Pt\,III_3$	$Pt\,III_4$	$Pt\,IV_5$
M	$4{,}26 \cdot 10^{-6}$	$1{,}57 \cdot 10^{-5}$	$6{,}22 \cdot 10^{-6}$	$1{,}90 \cdot 10^{-6}$	$2{,}16 \cdot 10^{-6}$	$1{,}79 \cdot 10^{-6}$	$8{,}92 \cdot 10^{-7}$
n	56 080	48 480	49 230	51 500	51 600	53 640	53 580
Φ_0 in Volt	4,83	4,18	4,24	4,44	4,45	4,62	4,62
λ_0 in mμ	255,9	295,7	291,5	278,4	277,8	267,5	267,5
ν_0	$117{,}2 \cdot 10^{13}$	$101{,}5 \cdot 10^{13}$	$102{,}9 \cdot 10^{13}$	$107{,}8 \cdot 10^{13}$	$108{,}0 \cdot 10^{13}$	$112{,}1 \cdot 10^{13}$	$112{,}1 \cdot 10^{13}$

Tabelle 7b. Lichtelektrische Konstanten für Gold und Silber.

Konstante	Gold				Silber		
	Mit Gashaut	Ohne Oberflächenhaut gasbeladen	Mit fortschreitender Entgasung →		Mit Oberflächenhaut	Ohne Oberflächenhaut	Nach langem Glühen im Vakuum
	$Au\,I_0$	$Au\,I_1$	$Au\,I_2$	$Au\,I_3$	$Ag\,I_0$	$Ag\,I_1$	$Ag\,II_2$
M	$2{,}10 \cdot 10^{-6}$	$1{,}94 \cdot 10^{-6}$	$1{,}89 \cdot 10^{-6}$	$1{,}45 \cdot 10^{-6}$	$2{,}00 \cdot 10^{-6}$	$4{,}04 \cdot 10^{-6}$	$5{,}72 \cdot 10^{-6}$
n	55 230	52 540	54 890	54 510	54 780	50 170	49 700
Φ_0 in Volt	4,76	4,53	4,73	4,70	4,72	4,32	4,28
λ_0 in mμ	259,7	272,8	261,3	263,0	261,9	286,1	288,8
ν_0	$115{,}5 \cdot 10^{13}$	$110{,}0 \cdot 10^{13}$	$114{,}8 \cdot 10^{13}$	$114{,}1 \cdot 10^{13}$	$114{,}5 \cdot 10^{13}$	$104{,}9 \cdot 10^{13}$	$103{,}9 \cdot 10^{13}$

als Ordinate gegen $1/T$ als Abszisse aufträgt, auf einer Geraden liegen. Diese Forderung ist, wie man aus den Fig. 10, 11 und 12 ersieht, überraschend gut für alle drei Metalle erfüllt.

Mit der Entgasung verschieben sich die Geraden zu kleineren Werten, wobei sich ihre Neigung ein wenig ändert. Ihre Konstanten M und n sind für sämtliche Empfindlichkeitskurven in Tabelle 7a und 7b wiedergegeben.

Man erkennt durchweg, daß die Konstante M durch die Beseitigung der Oberflächenhaut verhältnismäßig wenig, n jedoch beträchtlich verändert wird, und daß dagegen M bei der Beseitigung der inneren Gasbeladung eine relativ große Verringerung erleidet. Dieser Einfluß der Entgasung läßt sich in Parallele stellen zu der Einwirkung der Gase auf die Glühelektronenemission, bei der [wie der Verfasser früher nachwies][1]) ebenfalls die M entsprechende Konstante A durch die Entgasung des Metalls besonders in Mitleidenschaft gezogen wird.

Die Konstante n vermindert sich zunächst stark durch die Beseitigung der Oberflächenhaut und wächst mit fortschreitender innerer Entgasung bis zu einem Endwert an. Die Mittelwerte dieser Endwerte sind in Tabelle 7c enthalten.

Tabelle 7c.

Konstante	Platin	Gold	Silber
M	$1{,}34 \cdot 10^{-6}$	$1{,}67 \cdot 10^{-6}$	$4{,}88 \cdot 10^{-6}$
n	53 610	54 700	49 935
Φ_0 in Volt	4,62	4,715	4,30
λ_0 in mμ	267,5	262,2	287,5
ν_0	$112{,}1 \cdot 10^{13}$	$114{,}5 \cdot 10^{13}$	$104{,}4 \cdot 10^{13}$

6. Die Austrittsarbeit lichtelektrischer Elektronen. Aus n läßt sich die Austrittsarbeit Φ_0 (in Volt) bzw. die Rote Grenze λ_0 oder ν_0 beim absoluten Nullpunkt nach den Gleichungen (2) und (3) berechnen. Die so erhaltenen Werte finden sich in den Tabellen 7a, 7b und 7c. Trägt man sie in die entsprechenden Empfindlichkeitskurven ein, wie dies in den Fig. 3, 4 und 5 geschehen ist, so sieht man, daß die berechneten Werte ν_0 zwar ganz in der Nähe der bei Zimmertemperatur beobachteten Werte ν' liegen, sich indessen nicht völlig mit ihnen decken. Hierfür vermag man drei Gründe anzuführen.

Zunächst würde eine geringe Verunreinigung des Metalls, deren Empfindlichkeitskurve weniger steil ansteigt, ein Hinausschieben der

[1]) R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **13**, 17, 1923.

Grenze nach längeren Wellen bedingen. Das Vorhandensein von Verunreinigungen ist jedoch wenig wahrscheinlich, da die Metalle als sehr rein bezogen wurden. Nimmt man den Wasserstoff als Verunreinigung an, so müßten ν_0 und ν' bei den entgasten Folien übereinstimmen, was nicht der Fall ist.

Zweitens könnte in der Optik zerstreutes kurzwelliges Licht ein Vorrücken der Roten Grenze bewirken, eine Möglichkeit, auf die Millikan besonders hingewiesen hat. Um hierüber Klarheit zu erlangen, wurde die Grenze der Folie Pt II_1 vor der Aufnahme der Empfindlichkeitskurve in der Weise verfolgt, daß man die Einstelltrommel des Monochromators schrittweise nach längeren Wellen zu verstellte. Waren die Linien selbst noch wirksam, so mußte die so erhaltene Kurve an den Einstellungen, die den Quecksilberlinien entsprachen, Maxima aufweisen.

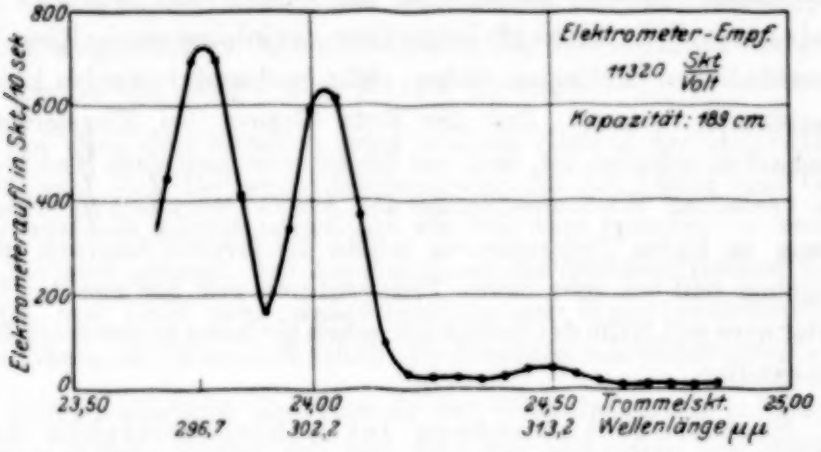


Fig. 13. Lichtelektrische Aufladungen von gasbeladenem Platin in der Nähe der Roten Grenze beim Überschreiten der Quecksilberlinien.

Fig. 13 zeigt, daß dies durchaus der Fall ist, und zwar lösen die Linien 296,7, 302,2 und 313,2 mμ noch Elektronen aus; der vorgeschobene Teil der Empfindlichkeitskurve von Pt II_1 ist also echt. Allerdings erkennt man auch aus der Kurve Fig. 13, daß sich das falsche Licht bei den langen Wellen dicht an der Roten Grenze tatsächlich bemerkbar macht. Übrigens deutet auch der in der fünften Kolonne von Tabelle 2 bei 334,1 mμ angegebene Wert a/n, der größer als der vorangehende bei 313,2 mμ ist, auf den bei langen Wellen auftretenden Einfluß des zerstreuten Lichtes hin.

Die dritte Möglichkeit erklärt anscheinend den Unterschied zwischen ν_0 und ν'. Läßt man nämlich die Auslösung der sehr locker an das Atom gebundenen Elektronen, welche durch das Licht in der Nähe der Grenze herausgebracht werden, in zwei Stufen vor sich gehen, so daß

ein solches Elektron zunächst frei gemacht wird und dann die Metalloberfläche verläßt, so kann es zwischen diesen beiden Stufen infolge eines elastischen Zusammenstoßes mit einem in Wärmebewegung befindlichen Metallatom selbst[1]), wenn das abtrennende Energiequant zu klein war, um die Austrittsarbeit zu leisten, doch eine genügend große Energie erlangen, um letztere überwinden zu können. Dieser Vorgang bedeutet aber ein Vorrücken der Roten Grenze über ν_0 hinaus nach längeren Wellen zu. Eine Überschlagsrechnung unter Berücksichtigung der Maxwellschen Verteilung ergibt, daß bei Zimmertemperatur günstigstenfalls eine Verschiebung von $\nu_0 - \nu' = 6 \cdot 10^{13}$ erfolgen würde. Vergleicht man die durch Pfeile in den Fig. 3, 4, 5 gekennzeichnete Lage von ν_0 mit der beobachteten Lage von ν', so erkennt man, daß $\nu_0 - \nu'$ tatsächlich um den angegebenen Wert schwankt.

Es macht sich hier anscheinend ein Temperatureinfluß auf den lichtelektrischen Effekt[2]) bemerkbar, der infolge seiner Kleinheit nach den gewöhnlichen Methoden bisher nicht beobachtet werden konnte, und der verständlich macht, daß die Rote Grenze bei Zimmertemperatur nicht scharf zu erhalten ist, weil sie infolge der nach dem Maxwellschen Gesetz verteilten Wärmebewegung der Atome verwaschen wird. Beim Übergang zu tiefen Temperaturen müßte die Grenze hiernach ein wenig zurückgehen und bei sehr tiefen Temperaturen mit der aus der Empfindlichkeitskurve mit Hilfe der lichtelektrischen Geraden berechneten Grenze ν_0 zusammenfallen.

7. Praktische Anwendung der lichtelektrischen Geraden. Es soll noch kurz darauf hingewiesen werden, daß die außerordentlich strenge Gültigkeit der Beziehung (4), die sich in der Lage der Punkte auf den Geraden der Fig. 10, 11, 12 auswirkt, dazu herangezogen werden kann, die lichtelektrischen Geraden zur Festlegung einer Temperaturskale und somit lichtelektrische Zellen als Strahlungspyrometer zu verwenden. Solche Pyrometer hätten den Vorteil sehr

[1]) Siehe auch A. Becker, Ann. **60**, 53, 1919.

[2]) Anmerkung bei der Korrektur: In ähnlicher Weise, wie im vorliegenden Falle die Wärmebewegung der Atome ein Vorschieben der Grenze hervorruft, dürfte bei dem von Dember neu gefundenen Effekt (starke Erhöhung der lichtelektrischen Empfindlichkeit unter Vorrücken der Roten Grenze durch Bombardement mit Elektronen, vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Sachsen-Thüringen-Schlesien, am 8. Juni 1925) das Elektronenbombardement vor allem in der Richtung wirksam sein, daß hierdurch ein Vorrücken der langwelligen Grenze erfolgt, daß also besonders die Zahl der langsamen Elektronen beträchtlich zunimmt.

geringer Trägheit, da die Einstellung in der Zelle momentan erfolgt, und der Verwendbarkeit selbst bei sehr hohen Temperaturen nichts im Wege steht, falls man ein geeignetes Metall wählt, dessen Gesamtstrahlungskurve [wie bei gasbeladenem Platin (Fig. 6) oder von der Oberflächenhaut befreitem Silber (Fig. 9)] auch bei hohen Temperaturen noch zum weitaus größten Teile im Quarzultraviolett liegt. Der beträchtliche ultrarote Teil der Strahlung, der beim gewöhnlichen Gesamtstrahlungspyrometer dadurch so störend wirkt, daß er von Glas oder Quarz absorbiert wird, würde bei Verwendung lichtelektrischer Strahlungspyrometer, die mit Quarzplatten verschlossen sind, durchaus nicht als störender Faktor in Betracht kommen.

8. Zusammenfassung. 1. Unter Anwendung empfindlichster Instrumente werden die lichtelektrischen Empfindlichkeitskurven von Platin, Gold und Silber bei verschiedener Gasbeladung aufgenommen, unter besonderer Berücksichtigung der geringen Aufladungen in der Nähe der Roten Grenze.

2. Bei allen drei Metallen zeigt sich ein Einfluß der Oberflächenhaut, während sich die innere Gasbeladung nur bei Platin und Gold — bei dem letzteren Metall schwächer als bei dem ersteren — bemerkbar macht. Es wird gezeigt, daß die Erhöhung der lichtelektrischen Emission bei Platin und Gold sehr wahrscheinlich auf Wasserstoffbeladung zurückzuführen ist, Sauerstoff erhöht die Emission von Silber offenbar nicht.

3. Die Anwendung der Theorie der Glühelektronen auf den lichtelektrischen Effekt ergibt, daß sich aus den spektralen lichtelektrischen Empfindlichkeitskurven „lichtelektrische Geraden“ berechnen lassen, deren Konstanten M und n das lichtelektrische Verhalten eines Metalls, auch bei verschiedener Gasbeladung, sehr gut charakterisieren.

4. Die Konstante n gestattet die Austrittsarbeit lichtelektrischer Elektronen bzw. die Rote Grenze beim absoluten Nullpunkt zu berechnen. Die so berechnete Rote Grenze ν_0 stimmt mit der bei Zimmertemperatur beobachteten ν' bis auf etwa $\nu_0 - \nu' = 6 \cdot 10^{13}$ überein; es ist stets $\nu_0 > \nu'$.

5. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß dieser Unterschied auf die Wärmebewegung der Metallatome, also auf einen Temperatureinfluß zurückzuführen ist.

6. Die vorzügliche Genauigkeit, mit der die aus den Empfindlichkeitskurven berechneten Punkte auf der lichtelektrischen Geraden gelegen

sind, gestattet, letztere zur Definition einer Temperaturskale zu benutzen und lichtelektrische Zellen zu Gesamtstrahlungspyrometern zu verwenden.

Ich möchte nicht unterlassen, Herrn Prof. A. Eucken für die wertvolle Förderung der Arbeit durch sein dauernd reges Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ebenso bin ich der Helmholtzgesellschaft und der Firma E. Leybolds Nachfolger für die Überlassung des Paschengalvanometers, sowie dem Elektrophysikausschuß für die Beschaffung der Thermosäule zu verbindlichstem Danke verpflichtet. Die Firma C. Zeiss unterstützte die Arbeit aufs wertvollste durch leihweise Überlassung des Ultraviolettmonochromators, wofür ich hier ebenfalls meinem besten Danke Ausdruck geben möchte.

Breslau, den 6. Mai 1925.

Über Systeme mit gestörter Superposition.

Von **Kurt Heegner** in Berlin.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1925.)

Eine allgemeine Theorie der steigenden Charakteristik wird entwickelt und gezeigt, daß bei erzwungenen Schwingungen an nicht linearen Verlustwiderständen mit steigender Charakteristik Selbsterregungserscheinungen nicht möglich sind. Ebenso wird gefolgert, daß die „Induktivitätsintegrale" der durch Eisenkernspulen erzeugten selbsterregten Schwingungen positiv sind. Ferner werden allgemeine Formeln für die durch Eisenkernspulen herstellbare Dämpfungsreduktion gegeben. An einem Beispiel werden diese Formeln erläutert, insbesondere die Maxima und die Nullstellen der aus diesem Beispiel sich ergebenden Integrale untersucht. In diesem Zusammenhang wird auch die Berechnung der Selbstinduktion der Eisenkernspule und der Amplitude des Röhrensenders behandelt. Einige Versuche an Eisenkernspulen von kleinem Eisenvolumen werden beschrieben.

Zu meiner Abhandlung[1]): „Über Selbsterregungserscheinungen bei Systemen mit gestörter Superposition", welche zu wesentlich neuen Tatsachen geführt hat, werden im folgenden einige Ergänzungen gegeben. Die Untersuchung knüpfte an den Fall elektrischer Schwingungskreise, welche eine Eisenkernspule enthalten, an und es wurden Leistungsintegrale von der Form

$$\frac{2a_1\nu_1}{T}\int_0^T \sin \nu_1 t\, \mathfrak{B}\, dt \tag{1}$$

betrachtet S. 95 (5). Die magnetische Induktion $\mathfrak{B}$ hängt in diesem Ausdruck im allgemeinsten Falle von mehreren Frequenzen ab, welche mit der Frequenz ν_1 durch eine lineare aus ganzzahligen Koeffizienten gebildete Beziehung verbunden sind.

$$\mathfrak{B} = f[a_0 + a_1 \cos \nu_1 t + a_2 \cos(\nu_2 t + \varphi_2) \ldots]. \tag{2}$$

Die Funktion f ist die Magnetisierungskurve und stellt als solche eine ständig steigende Charakteristik von zentrisch-symmetrischer Gestalt dar, so daß also gilt

$$f' > 0, \qquad f(-\mathfrak{H}) = -f(\mathfrak{H}). \tag{3}$$

Außer dem Integral (1) gibt es ein zweites

$$\frac{2a_1\nu_1}{T}\int_0^T \cos \nu_1 t\, \mathfrak{B}\, dt, \tag{4}$$

welches bereits in der ersten Mitteilung auf S. 93 (3) angegeben wurde. Daselbst diente das Integral zur Bestimmung der „mittleren Selbst-

[1]) ZS. f. Phys. **29**, 91—109, 1924. Vortrag in der Deutschen Physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 31. Oktober 1924.

induktion" einer Eisenkernspule, welche nur von einem Wechselstrom der Frequenz ν_1 durchflossen wird. Obschon wir sogleich eine zweite physikalische Interpretation des Integrals (4) kennenlernen werden, soll dieses als Induktivitätsintegral bezeichnet werden.

a) Das Induktivitätsintegral bei spezieller Selbsterregung. Bei gewöhnlicher Frequenzvervielfachung kann das für die harmonische Oberschwingung gebildete Induktivitätsintegral positive wie negative Werte annehmen, wie aus dem Vorhandensein der Leerspannung geschlossen werden kann. Für selbsterregte Schwingungen fällt das Integral stets positiv aus, und die Eisenkernspule stellt für eine solche Schwingung eine Selbstinduktion dar. Ist nur eine selbsterregte Schwingung vorhanden, welche zu der gegebenen in einem rationalen Verhältnis steht, so nimmt das Induktivitätsintegral die Form an

$$\int_0^{2\pi} \cos(m x) f[a_0 + a_m \cos m x + a_n \cos(n x + \varphi)]\, d x, \tag{5}$$

indem m und n positive, ganze, teilerfremde Zahlen bedeuten. Die Frequenzvervielfachung ist durch $n = 1$ gegeben. Dasselbe Integral (5) tritt auf bei der Entscheidung, ob durch einen veränderlichen durch Wechselstrom erregten Verlustwiderstand selbsterregte Schwingungen hergestellt werden können. Es ist bekannt, daß durch einen solchen Verlustwiderstand Wechselstrom in Gleichstrom umgeformt werden kann, auch wenn der Widerstand eine ständig steigende Charakteristik besitzt. Ebenso kann man aus einer solchen Anordnung Oberschwingungen herausziehen (Fig. 1). Jedoch kann eine Frequenz, welche zur gegebenen in einem rationalen Verhältnis steht, bei steigender Charakteristik nicht aufrecht erhalten werden, indem der Ausdruck in (5), welcher für diesen Fall das Leistungsintegral darstellt, stets positiv ausfällt. Bei dieser Interpretation ist die zweite Forderung in (3) fallen zu lassen. Es sei also die Funktion f eine unsymmetrische, stets steigende Charakteristik. Die Formulierung, von der im folgenden Gebrauch gemacht wird, ist, daß der Quotient

$$f(x_1) - f(x_2) : (x_1 - x_2) > 0 \tag{6}$$

oder das Produkt stets positiv ist.

Der Beweis werde zunächst für die Frequenzhalbierung, welche durch $m = 1$, $n = 2$ gegeben ist, geführt. Wir teilen das Integral (5) in die beiden Intervalle auf

$$\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \cos x f\, d x + \int_{\frac{\pi}{2}}^{\frac{3}{2}\pi} \cos x f\, d x. \tag{7}$$

In dem ersten Intervall durchläuft $\cos x$ alle positiven Werte, im zweiten alle negativen Werte. Durch die Substitution $x' = x + \pi$ wird das erste Intervall in das zweite übergeführt. Es geht aber durch diese Substitution $\cos x$ in $-\cos x$ und

$$f[a_0 + a_1 \cos x + a_2 \cos(2x + \varphi)] = f_1$$

in

$$f[a_0 - a_1 \cos x + a_2 \cos(2x + \varphi)] = f_2$$

über, so daß (7) umgeformt werden kann in

$$\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \cos x (f_1 - f_2)\, dx. \tag{8}$$

Zufolge der steigenden Charakteristik ist $f_1 > f_2$, womit die Behauptung erwiesen ist. Der Beweis kann sogleich auf die Fälle m ungerade und n

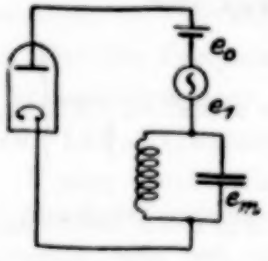


Fig. 1.

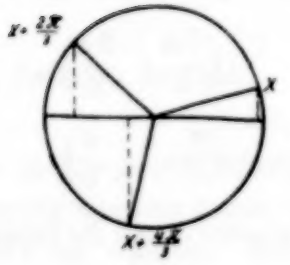


Fig. 2.

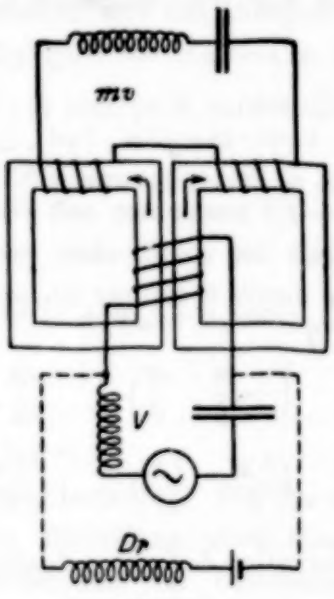


Fig. 3.

gerade ausgedehnt werden, indem nur zu beachten ist, daß $(f_1 - f_2)$ mit $\cos m x$ zusammen das Vorzeichen wechselt.

Für die Frequenzdreiteilung $m = 1$, $n = 3$ ist die Aufteilung des Integrals vorzunehmen in

$$\int_{-\frac{\pi}{3}}^{\frac{\pi}{3}} \cos x f\, dx + \int_{\frac{\pi}{3}}^{\frac{\pi}{3}} \cos x f\, dx + \int_{\pi}^{\frac{5\pi}{3}} \cos x f\, dx, \tag{9}$$

(8) entsprechend schreiben wir dafür

$$\int_{-\frac{\pi}{3}}^{\frac{\pi}{3}}\left[\cos x f_1+\cos\left(x+\frac{2\pi}{3}\right)f_2+\cos\left(x+\frac{4\pi}{3}\right)f_3\right]dx \tag{10}$$

oder

$$\int_{-\frac{\pi}{3}}^{\frac{\pi}{3}}\left[\cos x\left(f_1-\frac{1}{2}f_2-\frac{1}{2}f_3\right)-\sin x\frac{\sqrt{3}}{2}(f_2-f_3)\right]dx. \tag{11}$$

Aus Fig. 2 wird ersichtlich, daß für positive Winkel x in dem durch (11) gegebenen Intervall

$$\cos x>\cos\left(x+\frac{4\pi}{3}\right)>\cos\left(x+\frac{2\pi}{3}\right)$$

ist. Somit wird bei steigender Charakteristik auch

$$f_1>f_3>f_2$$

sein, und die eckige Klammer in (11) positiv ausfallen. Für negative x ist

$$f_1>f_2>f_3,$$

indem (f_2-f_3) zusammen mit $\sin x$ das Vorzeichen wechselt. Der Wert des Integrals ist somit stets positiv. Für den allgemeineren Fall, in welchem n durch 3 teilbar ist, sind nunmehr $3m$ Intervalle aufzustellen. Für $m=2$

$$\left(-\frac{\pi}{6},\ \frac{\pi}{6}\right)\quad\left(\frac{\pi}{2},\ \frac{5\pi}{6}\right)\quad\left(\frac{7\pi}{6},\ \frac{3\pi}{2}\right)$$
$$\left(\frac{5\pi}{6},\ \frac{7\pi}{6}\right)\quad\left(\frac{3\pi}{2},\ \frac{-\pi}{6}\right)\quad\left(\frac{\pi}{6},\ \frac{\pi}{2}\right).$$

In den Intervallen der ersten Spalte ist $\cos 2x$ positiv, und die Intervalle der einzelnen Zeilen gehen durch Anwendung der Substitution $x=x'+\frac{2\pi}{3}$ hervor, so daß die Umformung (11) vorgenommen werden kann.

Es ist leicht zu sehen, wie die Untersuchung auf beliebige Frequenzunterteilung vom Primzahlgrad auszudehnen ist. Auch leuchtet ein, daß der Beweis auf solchem Wege geführt werden muß, damit die Fälle der Oberschwingungen ausgeschlossen werden. Das Ergebnis können wir dahin aussprechen, daß durch einen nicht linearen Verlustwiderstand von steigender Charakteristik nur Oberschwingungen erzeugt werden können, und die überlieferte Anschauung sich bestätigt.

Sehr einfach erledigt sich die Doppelkernschaltung, welche durch Figur 3 gegeben ist. Eine solche Schaltungsweise ist dadurch ausgezeichnet, daß die Sekundärspule keine Leerspannung zeigt. Dennoch erregen sich die Grundschwingung und die Oberschwingungen selbständig, sobald der Sekundärkreis auf eine solche Frequenz abgestimmt wird [1]). Wird über die Primärwicklung noch ein Gleichstrom geschickt, wie in Fig. 3 angedeutet ist, so erregen sich auch die halbe Frequenz und ihre ungeraden Oberschwingungen selbständig. Für eine solche Schaltung hat das Induktivitätsintegral bereits die Form

$$\int_0^{2\pi} \cos m x (f_1 - f_2) d x, \tag{12}$$

indem

$$f_1 = f[a_0 + a_1 \cos(x + \varphi) + a_m \cos m x],$$
$$f_2 = f[a_0 + a_1 \cos(x + \varphi) - a_m \cos m x]$$

die magnetischen Induktionen der beiden Kurven bedeuten. Es wechselt $(f_1 - f_2)$ zusammen mit $\cos m x$ das Vorzeichen und das Integral (12) fällt positiv aus. Für die Frequenzhalbierung geht der Beweis in den unter (7) und (8) angegebenen über.

b) Das Induktivitätsintegral bei allgemeiner Selbsterregung. Treten zwei selbsterregte Schwingungen auf, so nimmt das Induktivitätsintegral die Form an

$$\frac{1}{T}\int_0^T \cos \nu_3 t f[a_0 + a_1 \cos(\nu_1 t + \varphi_1) + a_2 \cos(\nu_2 t + \varphi_2) + a_3 \cos(\nu_3 t)]dt, \tag{13}$$

indem die Relation besteht

$$\alpha \nu_1 = \beta \nu_2 + \gamma \nu_3, \tag{14}$$

in welcher α, β, γ ganze teilerfremde Zahlen bedeuten. Bei den erörterten Selbsterregungserscheinungen der ersten Mitteilung sind diese Zahlen stets positiv zu wählen. Bei der Erweiterung der Untersuchung auf Verlustwiderstände mit steigender Charakteristik sind indessen auch

[1]) ZS. f. Fernmeldetechn. **5**, 117, 1924. Daß ein Verdoppler auch ohne Vormagnetisierung betrieben werden kann, sobald der Primärkreis gegen die Maschinenfrequenz höher gestimmt wird, wurde von mir zuerst erkannt. Vgl. hierzu ZS. f. Phys. **30**, 225, 1924. Die Verdopplung ohne Vormagnetisierung am einfachen Eisenkern wurde fast von jedem bemerkt, welcher mit Frequenzwandlern zu tun gehabt hat, wie ich selber die Erscheinung aufgefunden habe. Im übrigen waren die Störerscheinungen bekannt, welche in der mannigfaltigsten Form aufgetreten sein mögen. Die Bemerkung über die Drehstromschaltung in der ZS. f. Fernmeldetechn. auf S. 118 ist insofern zu berichtigen, als die $3m$ Oberschwingungen in der Leerspannung der Sekundärwicklung auftreten.

negative Werte zuzulassen. Das Integral (13) ist streng genommen über ein unendlich großes T zu nehmen. Bei dem eintretenden physikalischen Vorgang ist sowohl die Energiebelieferung als auch die „mittlere Selbstinduktion" von Periode zu Periode der einzelnen Frequenz verschieden. Dennoch bleibt die Aufgabe bestehen, zu zeigen, daß der Ausdruck (13) bei Selbsterregung positiv ausfällt. Der Gang des Beweises besteht darin, daß in beliebiger Annäherung das als irrational angenommene Frequenzverhältnis $\nu_1 : \nu_2$ durch ein rationales ersetzt wird, welches so gewählt wird, daß ν_3 kein Kombinationston zu ν_1 und ν_2 ist. Dazu ist zunächst erforderlich, daß $\gamma > 1$ ist. Sodann wird das Frequenzverhältnis $\nu_1 : \nu_2$ in einen Kettenbruch entwickelt. Ein Näherungswert dieses Kettenbruches sei $q_1 : q_2$. Durch die Substitution

$$t = t' + t_0, \tag{15}$$

in welcher

$$t_0 = \frac{2\pi}{\nu_1} \cdot q_1 \sim \frac{2\pi}{\nu_2} q_2$$

bedeutet, wird $\cos(\nu_1 t + \varphi_1)$ und $\cos(\nu_2 t + \varphi_2)$ in denselben Wert transformiert.

$$\cos \nu_3 t = \cos \frac{\alpha \nu_1 - \beta \nu_2}{\gamma} t$$

geht jedoch über in

$$\cos\left[\nu_3 t' + 2\pi \frac{\alpha q_1 - \beta q_2}{\gamma}\right].$$

Sobald $\alpha q_1 - \beta q_2$ durch γ teilbar ist, wird auch $\cos \nu_3 t$ durch (15) in sich übergehen. Für diesen Fall gehen wir zu dem nächstfolgenden Näherungswert $q_1' : q_2'$ der Kettenbruchentwicklung über und folgern aus der Beziehung

$$q_1 q_2' - q_1' q_2 = \pm 1, \tag{16}$$

daß $\alpha q_1' - \beta q_2'$ nicht durch γ und auch durch keinen Teiler von γ teilbar ist. Ebenso gilt, daß ein beliebiger Primteiler p von γ, welcher in $\alpha q_1 - \beta q_2$ aufgeht, nicht in $\alpha q_1' - \beta q_2'$ aufgeht, so daß es beliebig viele Näherungswerte gibt, für welche dieser Ausdruck nicht durch p teilbar wird. Wir dürfen also voraussetzen, daß $\alpha q_1 - \beta q_2$ durch irgend einen Primteiler p von γ nicht teilbar ist, und fassen die p Intervalle

$$\left(-\frac{1}{p}\frac{\pi}{\nu_3} + n\frac{t_0\gamma}{p}, \quad \frac{1}{p}\frac{\pi}{\nu_3} + n\frac{t_0\gamma}{p}\right) \qquad (n = 0, 1, \ldots p-1)$$

des Integrals (13) zusammen, deren Summe positiv ist. Es ist leicht einzusehen, daß das Integral, genommen von 0 bis $t_0\gamma$, in $\alpha q_1 - \beta q_2$ Summen solcher Intervalle aufgelöst werden kann.

Es bleibt übrig, den Fall

$$\alpha \nu_1 = \nu_2 \pm \nu_3 \tag{17}$$

zu untersuchen, welcher bei positivem Vorzeichen selbständige Eigenerregung bedeutet [erste Mitteilung, S. 101, (8)]. Bei veränderlichem Verlustwiderstand bedeutet (17) für $\alpha = 1$ Überlagerungsempfang mit Detektor. Da in (17) ν_3 Kombinationston von ν_1 und ν_2 und ν_2 Kombinationston von ν_1 und ν_3 ist, so kann sowohl das Integral für ν_2 als auch das für ν_3 negativ werden. Diese können aber niemals zugleich negativ werden, was dadurch bewiesen wird, daß ihre Summe stets positiv ist.

$$\frac{1}{T}\int_0^T [a_2 \cos(\nu_2 t + \varphi_2) + a_3 \cos \nu_3 t] f\, dt > 0. \tag{18}$$

Für den Beweis wird $\nu_1 : 2\nu_2$ in einen Kettenbruch verwandelt. Sobald in dem Näherungswert $q_1 : q_2$ der Nenner gerade ist, wird der folgende Näherungswert zufolge (16) einen ungeradzahligen Nenner besitzen. Wir üben abermals eine Substitution $t = t' + t_0$ aus, indem

$$t_0 = \frac{2\pi q_1}{\nu_1} \sim \frac{\pi q_2}{\nu_2} \tag{19}$$

ist. Durch diese Substitution geht $\cos(\nu_1 t + \varphi_1)$ in sich selbst über, jedoch $\cos(\nu_2 t + \varphi_2)$ in $-\cos(\nu_2 t + \varphi_2)$, weil q_2 als ungerade vorausgesetzt war. Ebenso wird

$$\cos \nu_3 t = \cos(\alpha \nu_1 - \nu_2) t = \cos[\nu_3 t' + \pi(2 q_1 \alpha - q_2)] = -\cos \nu_3 t'.$$

Somit kann das Integral (18), genommen von 0 bis $2t_0$, umgeformt werden zu

$$\frac{1}{2t_0}\int_0^{t_0} [a_2 \cos(\nu_2 t + \varphi_2) + a_3 \cos \nu_3 t](f_1 - f_2)\, dt, \tag{20}$$

indem f_2 aus f_1 durch die Substitution (19) hervorgeht. Da $f_1 - f_2$ mit dem davorstehenden Faktor zugleich das Vorzeichen wechselt, fällt das Integral positiv aus.

Betrachten wir den Fall, daß die Frequenzen in einem rationalen Verhältnis stehen

$$\nu_1 : \nu_2 : \nu_3 = q_1 : q_2 : q_3, \tag{21}$$

so findet zufolge (17) unter den ganzen positiven Zahlen q_1, q_2, q_3 die Beziehung statt

$$\alpha q_1 = q_2 \pm q_3. \tag{22}$$

Die Umformung (20) ist nur ausführbar, wenn q_1 gerade ist. Wir schreiben das Integral (18) in der Form

$$\int_0^{2\pi} [a_2 \cos(q_2 x + \varphi_2) + a_3 \cos q_3 x] f \, dx. \tag{23}$$

Sobald q_1 ungerade ist und den Primteiler p hat, setzen wir

$$a_2 e^{i(q_2 x + \varphi_2)} + a_3 e^{\mp i q_3 x} = r e^{iy} \tag{24}$$

und finden, daß der Ausdruck durch die Substitutionen

$$x = x' + \frac{2\pi}{p}, \qquad y = y' + 2\pi \frac{q_2}{p}$$

in sich übergeführt wird, da $q_2 \pm q_3$ zufolge (22) durch p teilbar ist. Das Integral ist wie in (10) und (11) umzuformen. Für $p = 3$ erhält man

$$\int \left[r \cos y \left(f_1 - \frac{1}{2} f_2 - \frac{1}{2} f_3 \right) - r \sin y \, \frac{\sqrt{3}}{2} (f_2 - f_3) \right] dx. \tag{25}$$

Die Intervalle, über welche das Integral zu nehmen ist, lassen sich nicht explizite angeben, jedoch läßt sich aus den drei Werten für y immer ein solcher auswählen, der innerhalb $-\frac{\pi}{3}$ und $+\frac{\pi}{3}$ liegt, so daß $\cos y$ positiv wird, und die unter (11) angegebene Schlußweise bleibt aufrecht erhalten, indem f_1, f_2, f_3 die Gestalt annehmen

$$f_n \left[a_0 + a_1 \cos(q_1 x + \varphi_1) + r \cos\left(y + \frac{2\pi}{3}(n-1) \right) \right] \quad (n = 1, 2, 3).$$

c) Dämpfungsreduktion bei Eisenkernspulen. Die Eigenschaften des Induktivitätsintegrals sollen ferner im Zusammenhang mit der bei selbständiger Eigenerregung auftretenden Dämpfungsreduktion untersucht werden. Wir fassen die beiden Integrale (1) und (4), bezogen auf die selbsterregte Frequenz ν_2, zusammen in

$$\frac{2 a_2 \nu_2}{T} \int_0^T e^{i(\nu_2 t + \varphi_2)} f \, dt. \tag{26}$$

Wird dieses Integral durch $a_2^2 \nu_2$ dividiert, so hat es, sobald a_2 gegen Null abnimmt, folgende Eigenschaften. Ist die Amplitude a_2 eine Oberschwingung der Generatorfrequenz, so wird das Integral unendlich groß. Ist a_2 eine selbständig erregte Schwingung, so erhält das Integral einen endlichen komplexen Wert. Bei unselbständiger Eigenerregung

erhält das Integral hingegen einen endlichen reellen Wert. Zur näheren Untersuchung des zweiten Falles geben wir dem Integral die Normierung

$$\frac{L_{e_2}}{L_{em}} + \frac{iR}{L_{em}\nu_2} = \frac{1}{a_2}\frac{2}{T}\int_0^T e^{i(\nu_2 t+\varphi_2)} f\,dt, \qquad (a_2 \longrightarrow 0). \qquad (27)$$

Hierin bedeutet L_{e_2} die Selbstinduktion, welche die Eisenkernspule für die Frequenz ν_2 bei sehr kleiner Amplitude a_2 besitzt, L_{em} die maximale Eisenkernselbstinduktion und R eine Widerstandsgröße. Die maximale Selbstinduktion besitzt die Spule, wenn nur eine Frequenz von kleiner Amplitude ohne Vormagnetisierung durch Gleichstrom durch sie hindurchgeschickt wird, da in unmittelbarer Nähe des Koordinatenursprunges die Magnetisierungskurve die größte Steigung besitzt[1]). Die Kurve ist in solchen Maßeinheiten aufzutragen, daß sie daselbst die Steigung $\pi/4$ besitzt, und es wird dann $L_{e_2} < L_{em}$ sein.

Um die Gleichung (27) für die spezielle Selbsterregung zu entwickeln, beginnen wir sogleich mit der Doppelkernschaltung in Fig. 3, welche alle Fälle selbständiger Eigenerregung enthält. Das Integral in (27) gewinnt die Gestalt

$$\frac{1}{a_2}\frac{2}{T}\int_0^T e^{i\left(\frac{m}{2}\nu t+\varphi\right)} f\left[a_0 + a_1\cos\nu t + a_2\cos\left(\frac{m}{2}\nu t+\varphi\right)\right]dt, \qquad (28)$$

indem m alle ganzen Zahlen durchläuft. Da a_2 eine sehr kleine Amplitude sein soll, kann f nach a_2 entwickelt werden.

$$f(a_0 + a_1\cos\nu t) + a_2\cos\left(\frac{m}{2}\nu t+\varphi\right) f'(a_0 + a_1\cos\nu t) + \cdots \qquad (29)$$

Die Entwicklung ist mit dem zweiten Gliede abzubrechen. Sobald (29) in (28) eingesetzt wird, verschwindet das erste Glied für die Frequenzhalbierung und ihre ungeraden Oberschwingungen (m ungerade), ebenso für die geraden Vervielfachungen bei $a_0 = 0$ (m durch vier teilbar). Dies sind die Fälle selbständiger Eigenerregung beim einfachen Eisenkern. Bei der Doppelkernschaltung kommt das erste Glied vermöge der Schaltung für alle Werte von m in Fortfall [vgl. (12)], während die zweiten Glieder sich addieren. Die Gleichung (27) geht somit über in

$$\frac{L_{e_2}}{L_{em}} + i\frac{R}{L_{em}\nu_2} = \frac{1}{T}\int_0^T [1 + e^{i(m\nu t+\varphi)}] f'(a_0 + a_1\cos\nu t)\,dt. \qquad (30)$$

[1]) Von der Anfangspermeabilität für schwache Ströme wird hierbei abgesehen.

Bei allgemeiner Selbsterregung hat f das Argument

$$a_0 + a_1 \cos \nu_1 t + a_2 \cos (\nu_2 t + \varphi_2) + a_3 \cos (\nu_3 t + \varphi_3).$$

Nunmehr sind a_2 und a_3 kleine Amplituden und die Entwicklung von f nimmt die Gestalt an

$$f(a_0 + a_1 \cos \nu_1 t) + [a_2 \cos (\nu_2 t + \varphi_2) + a_3 \cos (\nu_3 t + \varphi_3)] f'(a_0 + a_1 \cos \nu_1 t).$$

Indem das erste Glied abermals in Fortfall kommt, erhalten wir

$$\frac{2}{T} \int_0^T e^{i(\nu_2 t + \varphi_2)} [\cos (\nu_2 t + \varphi_2) + \frac{a_3}{a_2} \cos (\nu_3 t + \varphi_3)] f'(a_0 + a_1 \cos \nu_1 t)\, dt \quad (31)$$

Für unselbständige Erregung reduziert sich das Integral zu

$$\frac{1}{T} \int_0^T f'(a_0 + a_1 \cos \nu_1 t)\, dt. \quad (32)$$

Bei selbständiger Erregung findet man zufolge der Relation

$$\nu_2 + \nu_3 = \alpha \nu_1$$

die Gleichung

$$\frac{L_{e_2}}{L_{em}} + i \frac{R_2}{L_{em} \nu_2} = \frac{1}{T} \int_0^T \left(1 + \frac{a_3}{a_2} e^{i(\alpha \nu_1 t + \varphi)}\right) f'(a_0 + a_1 \cos \nu_1 t)\, dt, \quad (33)$$

indem φ für $\varphi_2 + \varphi_3$ gesetzt ist. Der Ausdruck geht in die Gleichung (30) über, wenn $a_3 : a_2 = 1$ wird. Derselbe Ausdruck für die Frequenz ν_3 wird erhalten, wenn für $a_3 : a_2$ der reziproke Wert gesetzt wird. Entwickelt man die imaginären Anteile dieser beiden Ausdrücke und dividiert sie durcheinander, so wird die Proportion erhalten

$$\frac{R_2}{L_{em} \nu_2} : \frac{R_3}{L_{em} \nu_3} = \frac{a_3}{a_2} : \frac{a_2}{a_3}$$

oder

$$R_2 a_2^2 : R_3 a_3^2 = \nu_2 : \nu_3. \quad (34)$$

Die Gleichung stellt die in der ersten Mitteilung S. 99 (3) gegebene Beziehung für die Energieverteilung dar, und kann dazu dienen, das Amplitudenverhältnis $a_3 : a_2$ durch die äußeren Widerstände der Schwingungskreise mit den Eigenschwingungen ν_2 und ν_3 auszudrücken. Der reelle Anteil von (33) kann nur für diejenige von den Frequenzen ν_2 und ν_3 negativ werden, für welche das Amplitudenverhältnis größer als Eins ist. Im allgemeinen sind beide positiv, da für die günstigste Phase $\varphi = \frac{\pi}{2}$ die reellen Teile sich auf den Wert (32) reduzieren.

d) Ausrechnung an einem Beispiel[1]). In die Gleichung (33) werde

$$f'(x) = \frac{1}{1+x^2} \tag{35}$$

eingesetzt. Der Neigungswinkel ist für alle Punkte positiv und beträgt $\pi/4$ für $x = 0$. Die Kurve f, welche die Magnetisierung wiedergeben soll, steigt bis zu dem Werte $\pi/2$ an, wie sich aus der Integration von (35) ergibt. Solche Beispiele können über die allgemeine Theorie nicht hinausführen, sobald sie nicht aus einer tieferen Begründung hervorgehen, sind jedoch geeignet, Einzelheiten zu erläutern. Das Integral (33) geht über in

$$\frac{1}{T}\int_0^T \frac{1 + c\,e^{i\alpha\nu_1 t}\,dt}{1 + (a_0 + a_1\cos\nu_1 t)^2}, \tag{36}$$

indem $a_2 : a_1$ und φ zu einer komplexen Größe c zusammengefaßt sind. Sobald $a_0 = 0$, muß α gerade gewählt werden, und diesen Fall, welcher durch besondere Einfachheit ausgezeichnet ist, nehmen wir vorweg. Es handelt sich offensichtlich darum, das Integral

$$\frac{4}{a_1^2}\,\frac{2}{T}\int_0^{1/2\,T} \frac{(e^{2i\nu_1 t})^m\,dt}{2\left(1+\frac{2}{a_1^2}\right) + (e^{2i\nu_1 t} + e^{-2i\nu_1 t})} \tag{37}$$

für alle Werte von m zu bestimmen. Durch die Substitution

$$e^{2i\nu_1 t} = x, \quad dt = \frac{dx}{2i\nu_1 \cdot x}$$

geht (37) über in das über den Einheitskreis zu nehmende Integral

$$\frac{4}{a_1^2}\,\frac{1}{2\pi i}\oint \frac{x^m}{(x-x_0)(x-x_0^{-1})} = \frac{4}{a_1^2}\,\frac{1}{2\pi i}\oint \frac{x^m}{N}, \tag{38}$$

indem

$$x^2 + 2x\left(1+\frac{2}{a_1^2}\right) + 1 = (x-x_0)(x-x_0^{-1}) = N$$

und

$$\frac{a_1^2}{4} = \frac{-x_0}{(1+x_0)^2} \tag{39}$$

---

[1]) Die Approximation der Magnetisierungskurve durch die arctg-Funktion wurde von L. Dreifuss gegeben. Arch. f. Elektrot. **2**, 343, 1914. Dieser Vorschlag zur Untersuchung nicht-linearer Leiter wurde von Zenneck befürwortet. Jahrb. d. drahtl. Telegr. **19**, 117, 1922; Ann. d. Phys. **69**, 505, 1922.

gesetzt ist und der Parameter x_0 die Werte 0 bis -1 annimmt, wenn a_1 alle Amplituden von 0 bis ∞ durchläuft. Die Wurzel x_0 des Nenners N liegt also innerhalb des Einheitskreises, während die zweite Wurzel x_0^{-1} außerhalb desselben sich befindet. Somit ist

$$\oint \frac{x^m}{x - x_0^{-1}} = \oint \frac{(x - x_0)\, x^m}{N} = 0$$

und es folgt die Rekursionsformel

$$\oint \frac{x^{m+1}}{N} = x_0 \oint \frac{x^m}{N}. \tag{40}$$

Zu berechnen ist nur das Integral für $m = 0$. Aus der Identität

$$\frac{4}{a_1^2}\,\frac{1}{N} = \frac{1 + x_0}{1 - x_0}\left[\frac{1}{x - x_0} - \frac{1}{x - x_0^{-1}}\right]$$

und der Rekursionsformel (40) kann nunmehr (36) berechnet werden.

$$\frac{L_{e_2}}{L_{em}} + i\,\frac{R_2}{L_{em}\,\nu_2} = \frac{1 + x_0}{1 - x_0}\,(1 + c\,x_0^m). \tag{41}$$

Das Maximum für R_2 tritt ein, wenn

$$x_0^m\,\frac{1 + x_0}{1 - x_0} \tag{42}$$

ein Maximum wird. Man erhält

$$\left.\begin{aligned} m\,x_0^2 - 2\,x_0 - m &= 0, \\ x_0 &= \frac{-m}{\sqrt{m^2 + 1} + 1}. \end{aligned}\right\} \tag{43}$$

Für $m = 1, 2, 3, 4 \ldots$ ergibt sich die Tabelle

m	$-x_0$	$a_{1\,\mathrm{opt}}$	Opt
1	0,414	2,20	0,172
2	0,618	4,11	0,090
3	0,721	6,08	0,0605
4	0,781	8,06	0,0455

(44)

Die optimale Primäramplitude wächst mit zunehmendem m, was auch aus der Umformung von (39) durch (43) ersehen werden kann.

$$a_{1\,\mathrm{opt}} = m\left(\sqrt{-x_0} + \frac{1}{\sqrt{-x_0}}\right) = 2\,m\left(1 + \frac{1}{8\,m^2} + \cdots\right)$$

Die letzte Spalte in (44) enthält die Maxima der Funktion (42), welche mit wachsendem m abnehmen. Diese mit m multipliziert nähern sich dem Werte $\frac{1}{2}\,e^{-1} = 0{,}184$.

e) Ausdehnung der Untersuchung auf die Vormagnetisierung. Sobald $a \lesseqgtr 0$ ist, findet auf (36) die Substitution

$$e^{i\nu_1 t} = x, \quad dt = \frac{dx}{i\nu_1 x}$$

Anwendung, und es geht (36) über in

$$\frac{4}{a_1^2}\,\frac{1}{2\pi i}\oint \frac{x(1+cx^a)\,dx}{\left(x^2+2x\frac{a_0}{a_1}+1\right)^2+\left(\frac{2x}{a_1}\right)^2}. \tag{45}$$

Da der Nenner als Summe zweier Quadrate erscheint, so besitzt er den Teilfaktor

$$x^2+\frac{2}{a_1}(a_0+i)x+1 = (x-\xi)(x-\xi^{-1}),$$

woraus sich ergibt

$$2\left(\frac{a_0}{a_1}+\frac{i}{a_1}\right) = -\left(\xi+\frac{1}{\xi}\right) = 2\zeta \tag{46}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \varrho e^{i\psi} \\ a_0 &= -\frac{1+\varrho^2}{1-\varrho^2}\operatorname{ctg}\psi \\ a_1 &= \frac{2\varrho}{1-\varrho^2}\,\frac{1}{\sin\psi} \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

In (46) kann die linke Seite zu einer komplexen Größe ζ zusammengefaßt werden, und man gelangt zu derselben konformen Abbildung, welche ich in einer früheren Arbeit zur Untersuchung gekoppelter Kreise herangezogen habe [1]). Da a_1 stets positiv ist, durchläuft ζ die obere Halbebene. Bei der Integration in (45) kommen für ξ nur Werte innerhalb des Einheitskreises in Betracht. Es wird aber die obere Halbebene der Variablen ζ durch einen Zweig von ξ auf den halben Einheitskreis abgebildet, und zwar zufolge des negativen Vorzeichens auf den oberen Halbkreis, indem der Winkel ψ von ξ alle Werte von π bis Null durchläuft, wenn der Winkel von ζ zwischen Null bis π sich bewegt.

Bedeutet $\bar{\xi}$ den konjugierten Wert von ξ, so hat der Nenner in (45) die vier Wurzeln ξ, $\bar{\xi}$, ξ^{-1}, $\bar{\xi}^{-1}$, von denen nur ξ und $\bar{\xi}$ innerhalb des Einheitskreises liegen. Wir setzen

$$(x-\xi)(x-\bar{\xi})(x-\xi^{-1})(x-\bar{\xi}^{-1}) = N$$

und es folgt aus

$$\oint \frac{x_m}{(x-\xi^{-1})(x-\bar{\xi}^{-1})} = \oint \frac{(x-\xi)(x-\bar{\xi})\,x^m\,dx}{N} = 0$$

[1]) ZS. f. Phys. **19**, 262, 1923 (12). Im vorliegenden Falle liegen die Verzweigungspunkte bei 1 und -1, und die Fig. 9a und b sind um den Winkel $\pi/2$ zu drehen.

die Rekursionsformel

$$\oint \frac{x^{m+2}\,dx}{N} - (\xi + \bar{\xi}) \oint \frac{x^{m+1}\,dx}{N} + \xi\bar{\xi} \oint \frac{x^m\,dx}{N} = 0. \quad (48)$$

Es sind also nur zwei Integrale, etwa die für $m = 0,1$ zu berechnen. Einen besseren Einblick erhält man durch folgende Überlegung. Durch Anwendung der Substitution

$$x = \frac{1}{x'}, \quad dx = -\left(\frac{1}{x'}\right)^2 dx'$$

ergibt sich

$$\oint \frac{x^m\,dx}{N} = \oint \frac{x^{2-m}\,dx}{N}, \quad (49)$$

im besonderen für $m = 0$

$$\oint \frac{(x^2-1)\,dx}{N} = 0. \quad (50)$$

Die Beziehung findet ihre Bestätigung durch die Zerlegung

$$\frac{x^3-1}{N} = \frac{1}{\xi\bar{\xi}-1}\left[\frac{\xi\bar{\xi}}{(x-\xi)(x-\bar{\xi})} - \frac{1}{(x-\xi^{-1})(x-\bar{\xi}^{-1})}\right]. \quad (51)$$

Wird die Gleichung mit x multipliziert und über den Einheitskreis integriert, so ergibt sich

$$\frac{1}{2\pi i}\oint \frac{(x^3-x)\,dx}{N} = \frac{\xi\bar{\xi}}{\xi\bar{\xi}-1}. \quad (52)$$

Aus (48), (50), (52) ergibt sich sodann allgemein

$$\frac{1}{2\pi i}\oint \frac{x^m(x^2-1)\,dx}{N} = \frac{\xi\bar{\xi}}{\xi\bar{\xi}-1}\,\frac{\xi^m-\bar{\xi}^m}{\xi-\bar{\xi}} = -\frac{\varrho^{m+1}}{1-\varrho^2}\,\frac{\sin m\psi}{\sin\psi}, \quad (53)$$

wenn $\xi = \varrho e^{i\psi}$ eingesetzt wird. Ferner werde in (48) $m = 0$ gesetzt und (50) angewendet

$$(1+\xi\bar{\xi})\oint \frac{dx}{N} - (\xi+\bar{\xi})\oint \frac{x\,dx}{N} = 0 \quad (54)$$

oder

$$(1+\varrho^2)\oint \frac{dx}{N} - 2\varrho\cos\psi \oint \frac{x\,dx}{N} = 0.$$

Eine zweite Relation ergibt sich für $m = 1$, wenn sowohl (50) als auch (52) angewendet wird:

$$-2\varrho\cos\psi\oint \frac{dx}{N} + (1+\varrho^2)\oint \frac{x\,dx}{N} = 2\pi i\,\frac{\varrho^2}{1-\varrho^2}. \quad (55)$$

Aus den beiden letzten Gleichungen lassen sich die Grundintegrale berechnen.

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{2\pi i}\oint\frac{dx}{N} &= \frac{\varrho^2}{1-\varrho^2}\cdot\frac{2\varrho\cos\psi}{1-2\varrho^2\cos 2\psi+\varrho^4},\\ \frac{1}{2\pi i}\oint\frac{x\,dx}{N} &= \frac{\varrho^2}{1-\varrho^2}\cdot\frac{1+\varrho^2}{1-2\varrho^2\cos 2\psi+\varrho^4}. \end{aligned}\right\} \tag{56}$$

Dieselben Hilfsmittel werden bei der Fourierentwicklung von $\operatorname{arc\,tg}(a_0+a_1\cos\varphi)$ benötigt. Die Fourierkoeffizienten ergeben sich aus

$$\frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi}\cos m\varphi\operatorname{arc\,tg}(a_0+a_1\cos\varphi) = \frac{a_1}{m\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\sin\varphi\sin m\varphi\,d\varphi}{1+(a_0+a_1\cos\varphi)^2}$$

$$= \frac{a_1}{m\pi i}\int_0^{2\pi}\frac{\sin\varphi\,e^{im\varphi}\,d\varphi}{1+(a_0+a_1\cos\varphi)^2} = -\frac{4}{ma_1}\frac{1}{2\pi i}\oint\frac{(x^2-1)\,x^m\,dx}{N}.$$

Aus (47) und (53) findet man

$$-\frac{4}{ma_1}\frac{1}{2\pi i}\oint\frac{x^m(x^2-1)\,dx}{N} = \frac{2}{m}\varrho^m\sin m\psi. \tag{57}$$

Der Mittelwert

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\operatorname{arc\,tg}(a_0+a_1\cos\varphi)\,d\varphi = F(a_0,a_1) \tag{58}$$

wird gefunden aus den Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial a_0} &= \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{d\varphi}{1+(a_0+a_1\cos\varphi)^2} = \frac{4}{a_1^2}\frac{1}{2\pi i}\oint\frac{x\,dx}{N},\\ \frac{\partial F}{\partial a_1} &= \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\cos\varphi\,d\varphi}{1+(a_0+a_1\cos\varphi)^2} = \frac{4}{a_1^2}\frac{1}{2\pi i}\oint\frac{dx}{N}. \end{aligned}\right\} \tag{59}$$

Also muß bestehen

$$da_1\oint\frac{dx}{N}+da_0\oint\frac{x\,dx}{N} = 2\pi i\frac{a_1^2}{4}\,dF(a_0,a_1). \tag{60}$$

Aus (47) ergibt sich

$$da_1 = 2\,d\varrho\,\frac{1+\varrho^2}{(1-\varrho^2)^2}\frac{1}{\sin\psi}-d\psi\,\frac{2\varrho}{1-\varrho^2}\frac{\cos\psi}{\sin^2\psi},$$

$$da_0 = -2\,d\varrho\,\frac{2\varrho}{(1-\varrho^2)^2}\frac{\cos\psi}{\sin\psi}+d\psi\,\frac{1+\varrho^2}{1-\varrho^2}\frac{1}{\sin^2\psi}.$$

Werden diese Werte in (60) eingesetzt, so fällt $d\varrho$ zufolge (54) heraus und die Anwendung von (55) liefert

$$d\psi = dF(a_0,a_1). \tag{61}$$

Somit erhalten wir die Entwicklung[1])

$$\operatorname{arc\,tg}(a_0 + a_1 \cos\varphi) = -\frac{\pi}{2} + \psi + 2\varrho \sin\psi \cos\varphi + \cdots \frac{2}{m} \varrho^m \sin m\psi \cos m\varphi \quad (62)$$

Aus dieser wird ersichtlich, daß die m te Oberschwingung für

$$\psi = \frac{n\pi}{m}, \qquad n < m \quad (63)$$

verschwindet. Einen ähnlichen Satz gibt es für die Dämpfungsreduktion, und dieser wird durch Betrachtung der Kurven erhalten, in denen die entwickelten Integrale den Wert Null annehmen. Durch wiederholte Anwendung der Rekursionsformel (48) ergibt sich

$$\oint \frac{x^m dx}{N} = \frac{\xi^m - \bar{\xi}^m}{\xi - \bar{\xi}} \oint \frac{x dx}{N} - \xi\bar{\xi} \frac{\xi^{(m-1)} - \bar{\xi}^{(m-1)}}{\xi - \bar{\xi}} \oint \frac{dx}{N}. \quad (64)$$

Sobald nun die Nullstellen des linksstehenden Integrals betrachtet werden, genügt es, das Verhältnis der Grundintegrale aus (54) einzusetzen. Man erhält die Bedingung

$$(\xi^m - \bar{\xi}^m) - (\xi\bar{\xi})^2 (\xi^{(m-2)} - \bar{\xi}^{(m-2)}) = 0 \quad (65)$$

oder

$$\varrho^2 = \frac{\sin m\psi}{\sin(m-2)\psi}.$$

Die erhaltene Kurve geht durch folgende Punkte hindurch

$$\left.\begin{array}{lll} \varrho = 0 & \psi = \dfrac{n\pi}{m} & n < m \\ \varrho = 1 & \psi = \dfrac{2n-1}{2(m-1)}\pi & n < m \\ \varrho = \infty & \psi = \dfrac{n\pi}{m-2} & n < m-2 \end{array}\right\} \quad (66)$$

Man überzeugt sich leicht, daß für die Umrandung des Halbkreises, auf den die ζ-Halbebene durch (46) abgebildet wird, das Integral (36) verschwindet. Denn für die Umrandung wird a_0 und a_1 unendlich groß, wie aus (47) für $\varrho = 1$ bzw. $\psi = 0$ oder π folgt. Die Kurve (65) zerschneidet den Halbkreis in m Sektoren, auf deren Umrandung der imaginäre Anteil des Integrals (36) ebenfalls verschwindet. Im Innern

[1]) Für $\psi = \frac{\pi}{2}$, $\varphi = 0$ geht die Entwicklung über in die Gleichung

$$\operatorname{arc\,tg} a_1 = 2 \operatorname{arc\,tg} \varrho,$$

welche sich aus (47) bestätigt, wenn $\psi = \frac{\pi}{2}$ gesetzt wird.

jeden Sektors wird indessen ein maximaler Wert des Integrals vorhanden sein.

f) Erläuterungen an den einfachsten Beispielen. Aus (47) und (56) ergibt sich

$$\frac{4}{a_1^2}\,\frac{1}{2\pi i}\oint\frac{x\,dx}{N}=\sin^2\psi\,\frac{1-\varrho^4}{1-2\varrho^2\cos 2\psi+\varrho^4}. \tag{67}$$

Das Integral, welches den Mittelwert in (32) darstellt, ist stets positiv und kleiner als Eins. Es wächst, wenn ψ von Null bis $\pi/2$ oder von π bis $\pi/2$ sich bewegt, weil $\cos 2\psi$ nur linear gebrochen enthalten ist. Für $\psi=\frac{\pi}{2}$ geht der Ausdruck in das Verhältnis $(1-\varrho^2):(1+\varrho^2)$ über, welcher von Null bis Eins wächst, wenn ϱ die Werte von Eins bis Null durchläuft.

Das zweite Integral

$$\frac{4}{a_1^2}\,\frac{1}{2\pi i}\oint\frac{x^2\,dx}{N}=2\cos\psi\sin^2\psi\,\frac{\varrho\,(1-\varrho^2)}{1-2\varrho^2\cos 2\psi+\varrho^4} \tag{68}$$

gibt den Verlauf der Dämpfungsreduktion für die Frequenzrelation

$$\nu_1=\nu_2+\nu_3$$

wieder. Der Ausdruck vereinfacht sich durch Einführung der Größe a_1 zu

$$\frac{1}{2}\sin 2\psi\,\frac{a_1\sin^2\psi}{1+(a_1\sin^2\psi)^2} \tag{69}$$

und kann in den Variablen ψ und $a_1\sin^2\psi$ diskutiert werden. Es wird ersichtlich, daß für

$$\psi=\frac{\pi}{4},\qquad\frac{3\pi}{4},\qquad a_1\sin^2\psi=1 \tag{70}$$

ein absolutes Maximum vorhanden ist. Das Integral nimmt den Wert $\frac{1}{4}=0{,}25$ an. Ferner ergibt sich

$$a_1=2,\qquad\varrho^2=2-\sqrt{3},\qquad a_0=\sqrt{3}.$$

Für $\psi/2$ verschwindet das Integral. In Fig. 4 ist der Halbkreis dargestellt, auf welchen die ζ-Halbebene in (46) abgebildet wird. Die

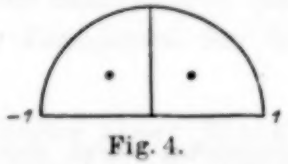


Fig. 4.

Ordinate teilt diesen in zwei Quadranten, auf deren Umrandung das Integral verschwindet. Innerhalb dieser Quadranten sind die Punkte $\xi=\frac{1}{2}(\sqrt{3}-1)(i\mp 1)$, in welchen das Integral den größten Wert erreicht, eingezeichnet.

Das dritte Integral, welchem die Frequenzrelation

$$2\nu_1 = \nu_2 + \nu_3$$

zugeordnet ist, berechnet sich zu

$$\frac{4}{a_1^2}\frac{1}{2\pi i}\oint\frac{x^3\,dx}{N} = \sin^2\psi\,(1-\varrho^2)\left(\frac{(1+\varrho^2)}{1-2\varrho^2\cos 2\psi+\varrho^4}-1\right). \quad (71)$$

Der Ausdruck verschwindet für die Umrandung des Halbkreises und für

$$\varrho^2 = 1 + 2\cos 2\psi. \quad (72)$$

Die Kurve geht zufolge (66) durch den Nullpunkt unter den Winkeln $\frac{\pi}{3}$ und $\frac{2\pi}{3}$, trifft den Einheitskreis bei $\psi = \frac{\pi}{4}$ und $\frac{3\pi}{4}$ und zerschneidet den Halbkreis in drei Teile, wie Fig. 5a zeigt. Durch Spiegelung $\varrho' = \frac{1}{\varrho}$ am Einheitskreis erhält man Fig. 5b. Die Kurve (72) geht in eine

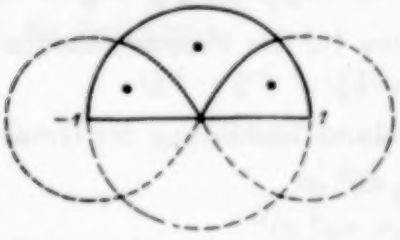


Fig. 5a.

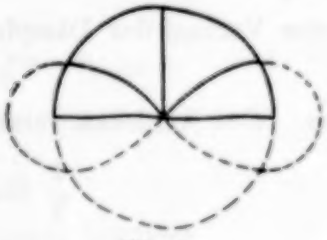


Fig. 6a.

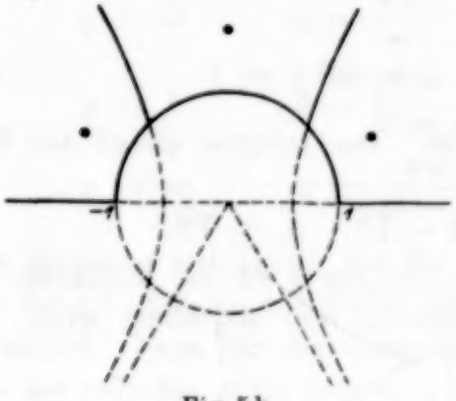


Fig. 5b.

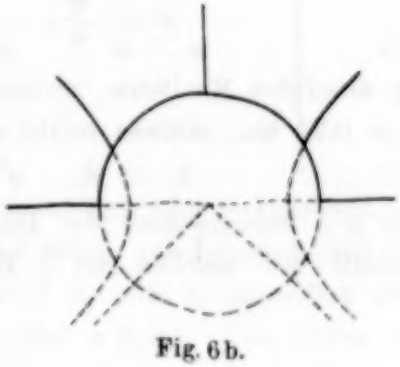


Fig. 6b.

Hyperbel über, deren Asymptoten durch den Nullpunkt gehen und die Richtungen $\frac{\pi}{3}$ und $\frac{2\pi}{3}$ haben. Für den Übergang zu den Größen a_0 und a_1 ist Fig. 5b und ebenso 6b einfacher, indem auch der Zweig ξ^{-1} in (46) Verwendung finden kann. In Fig. 5a sind die den drei Flächenstücken

zugehörigen Maxima eingezeichnet. Das mittlere ist das in (43) berechnete, für welches $\psi = \frac{\pi}{2}$ und $\varrho^2 = \sqrt{2} - 1$ ist. Zur Berechnung der beiden äußeren Punkte wird (71) nach $\cos 2\psi$ differenziert. Die Nullsetzung ergibt

$$1 - 2\varrho^2 \cos 2\psi + \varrho^4 = (1 - \varrho^2)\sqrt{1 + \varrho^2}.$$

Die Gleichung kann nur durch Werte von $\cos 2\psi$ erfüllt werden, welche größer sind als in (72). Indem $1 + \varrho^2 = \sigma^2$ gesetzt wird, geht (71) über in

$$\frac{1}{4(1+\sigma)}(2 - \sigma^2)(2 + \sigma)^2(\sigma - 1). \tag{73}$$

Die nochmalige Differentiation ergibt

$$\sigma^4 + \tfrac{3}{2}\sigma^3 - (\sigma + 1)^2 = 0.$$

Diese irreduzible Gleichung besitzt eine Wurzel zwischen $\sigma = 1$ und $\sqrt{2}$ und berechnet sich zu $\sigma = 1{,}219$. Aus (73) ergibt sich das Optimum zu 0,131, und dieser Wert ist kleiner als der erste in Tabelle 44 angegebene Wert.

Die Nullwerte des nächstfolgenden Integrals sind nach (65)

$$\varrho^2 = \frac{\sin 4\psi}{\sin 2\psi} = 2\cos 2\psi.$$

Diese Gleichung stellt eine Lemniskate dar (Fig. 6a), welche durch Spiegelung am Einheitskreis in eine gleichseitige Hyperbel übergeht (Fig. 6b). Aus (66) ergibt sich

$$\varrho = 0 \quad \psi = \frac{\pi}{4}, \quad \frac{\pi}{2}, \quad \frac{3\pi}{4},$$

$$\varrho = 1 \quad \psi = \frac{\pi}{6}, \quad \frac{\pi}{2}, \quad \frac{5\pi}{6},$$

$$\varrho = \infty \quad \psi = \quad \frac{\pi}{2},$$

so daß die Ordinate noch als Schnittkurve hinzugenommen werden muß, welche zusammen mit der Lemniskate den Halbkreis in vier Flächenstücke teilt.

g) Die Selbstinduktion einer Eisenkernspule. Die Grundkomponente der Fourierentwicklung in (62) liefert die Lösung zweier einfacher Aufgaben, nämlich erstens die „mittlere" Selbstinduktion einer Eisenkernspule zu berechnen, welche von einem sinusförmigen Strome durchflossen wird, und zweitens die Amplitude eines Röhrengenerators

zu bestimmen, dessen Arbeitskreis einen sinusförmigen Strom liefert. Für diese Aufgaben werden in (47) neue Variablen eingeführt.

$$-\operatorname{ctg}\psi = y, \qquad \frac{1+\varrho^2}{1-\varrho^2} = z, \tag{74}$$

wodurch (47) übergeht in

$$\left.\begin{aligned} a_0 &= y\,z, \\ a_1^2 &= (y^2+1)(z^2-1). \end{aligned}\right\} \tag{75}$$

Da ϱ von 0 bis 1 sich bewegt, durchläuft die neue Variable z die Werte von 1 bis ∞. Für die Selbstinduktion ergibt sich

$$\frac{L_e}{L_{e\max}} = \frac{1}{a_1}\frac{2}{T}\int_0^T \cos\omega t \operatorname{arc tg}(a_0 + a_1\cos\omega t)\,dt. \tag{76}$$

Nach (57) und (52) erhalten wir

$$\frac{L_e}{L_{e\max}} = \frac{4}{a_1^2}\frac{\varrho^2}{1-\varrho^2} = \frac{2}{a_1^2}(z-1). \tag{77}$$

Indem a_0 als konstant und etwa z als unabhängige Variabel angesehen wird, ergibt sich aus (75) und (77) die Abhängigkeit der Selbstinduktion von dem Amplitudenquadrat a_1^2. Es werde die Selbstinduktion durch z und a_0 ausgedrückt

$$\frac{L_e}{L_{e\max}} = \frac{2z^2}{(z+1)(z^2+a_0^2)}. \tag{78}$$

Für kleine Amplituden, also für $z = 1$, nimmt der Ausdruck den Wert $1:(1+a_0^2)$ an, wie ohnehin einleuchtet. Ist keine Vormagnetisierung vorhanden, so wird die Selbstinduktion mit wachsender Amplitude abnehmen. Sobald eine bestimmte Vormagnetisierung überschritten ist, wird die Selbstinduktion mit wachsender Amplitude zunächst zunehmen, so daß ein Maximum eintritt. Aus (78) ergibt sich durch Differentiation nach z die Bedingung

$$a_0^2 = \frac{z^3}{z+2}. \tag{79}$$

Das Maximum liegt bei $a_1 = 0$, wenn $z = 1$ gesetzt wird. Dies liefert $a_0^2 = \frac{1}{3}$. In Fig. 7 sind vier Kurven wiedergegeben für die Werte $a_0^2 = 0, \frac{1}{3}, 1, 2$.

h) Die Amplitude des Röhrengenerators. Sobald Anodenwechselstrom und -spannung bei einem Röhrengenerator in Phase sind, stellt die Beziehung (76) die „mittlere“ Steilheit dar, indem $S : S_{\max}$ statt

$L_e : L_{e\,max}$ zu setzen ist und S_{max} die maximale Steilheit im Wendepunkt der Charakteristik bedeutet. Die „mittlere" Steilheit ist durch die äußeren Konstanten bestimmt. Aus der Beziehung

$$i_a + S(e_g + D e_a) = 0 \tag{80}$$

folgt

$$S = \frac{1}{\Re_a (d - D)}, \tag{81}$$

indem

$$\frac{e_a}{i_a} = \Re_a = \left(\frac{L}{CR}\right), \qquad -\frac{e_g}{e_a} = d \tag{82}$$

gesetzt ist. Die mittlere Steilheit wird zweckmäßig durch den Widerstand R des Arbeitskreises geändert. Charakteristisch ist für das Ver-

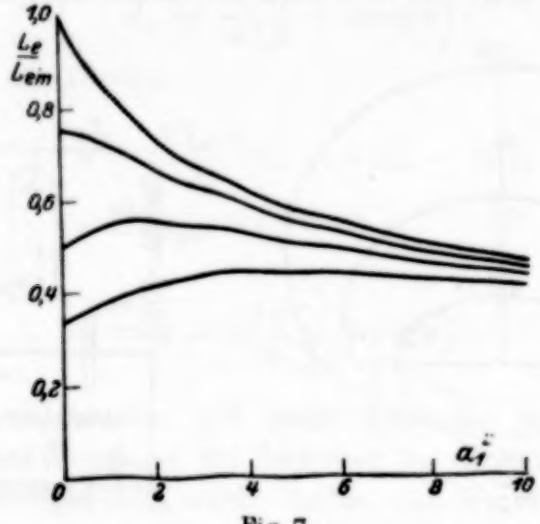


Fig. 7.

halten der Röhre der Ort gleicher mittlerer Steilheit in der (a_0, a_1^2) Ebene. Durch Einführung der Konstanten $S_{max} : S = r$ geht (78) über in

$$2 z^2 r = (z + 1)(z^2 + a_0^2). \tag{83}$$

Ferner ergibt sich aus (77) und (75)

$$a_1^2 = 2r (z - 1), \qquad a_0 = y z. \tag{84}$$

Durch die zweite Gleichung wird wiederum die Variable y eingeführt, wodurch (83) übergeht in

$$z = \frac{2r}{1 + y^2} - 1, \tag{85}$$

und es sind z, a_0, a_1^2 rational durch y ausgedrückt. (83) stellt in z und a_0 eine rationale kubische Kurve dar, deren Doppelpunkt bei $z = 0$, $a_0 = 0$ liegt, aber auch die Abhängigkeit zwischen a_0 und a_1^2 ist eine solche Kurve. In Fig. 8 sind vier Kurven für die Werte $r = 1, \frac{4}{3}, \frac{5}{3}, 2$

gezeichnet. Die rückläufigen Kurventeile oberhalb der Abszissenachse stellen labile Schwingungszustände dar. Solche Kurventeile treten erst auf, sobald der Umkehrpunkt der Kurven oberhalb der Abszissenachse zu liegen kommt, und dies tritt erst für $r > \frac{4}{3}$ ein[1]). Der Ort der Umkehrpunkte ergibt sich aus (79), indem $a_0 = y z$ zu setzen ist

$$z = \frac{2y^2}{1 - y^2}. \tag{86}$$

Es ist wiederum z und zufolge (75) auch a_0 und a_1^2 durch y rational ausgedrückt. Diese in Fig. 8 eingezeichnete Kurve trennt die stabilen und labilen Zustände.

Auch zu dem von mir entdeckten Stabilisierungsvorgang[2]) läßt sich für die in Fig. 9 gegebene Schaltung auf Grund der entwickelten Bezie-

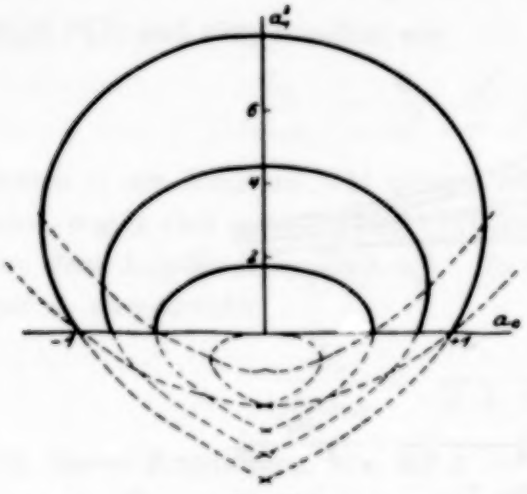


Fig. 8.

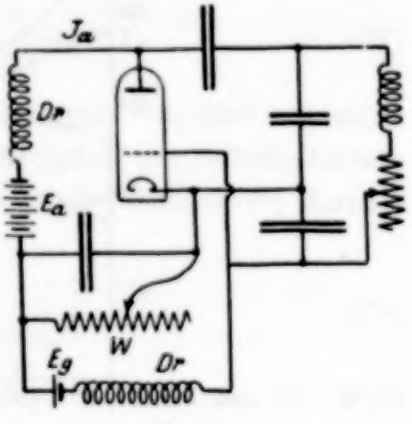


Fig. 9.

hungen eine Bemerkung machen. Die Schaltung ist mit der in dieser Zeitschrift **19**, 257, 1923, gegebenen identisch, indem nur Anodengleichstrom und Anodenwechselstrom getrennt ist[3]). Der in den Anodengleichstromzweig gelegte Widerstand erzeugt einen Spannungsabfall, welcher sowohl an der Anode wie am Gitter zur Wirkung kommt, so daß diese Elektroden ein mit der Amplitude veränderliches Potential besitzen. Die Stabilitätsbedingung wird hierdurch geändert, also auch der Ort,

---

[1]) In der genannten Abhandlung von Joos, Ann. d. Phys. **69**, heißt es auf S. 528 (letzten sechs Zeilen): Man kann also im allgemeinen keine beliebig kleinen Amplituden herstellen. Eine Ausnahme macht nur der Fall $a_0 = 0$... Die kurventheoretische Untersuchung gibt indessen einen klaren Einblick, auch wenn die numerische Ausrechnung unterlassen wird.

[2]) ZS. f. Phys. **13**, 394, 1923.

[3]) Vgl. auch Jahrb. d. drahtl. Telegr. **22**, 79, 1923, Fig. 6.

welcher stabile und labile Zustände trennt. Um diesen Ort zu bestimmen, drücken wir zunächst a_0 durch die vorhandenen Gleichspannungen aus

$$a_0 = \frac{S_{\max}\,\pi}{J_s}\,[(E_g - J_a W) + D\,(E_a - J_a W - E_a^*)]. \tag{87}$$

Hierin bedeutet E_g die Batteriespannung in der Gitterzuleitung, E_a die Anodenbatteriespannung und J_a den Anodengleichstrom und J_s den Sättigungsstrom (Fig. 9). E_a^* ist gegeben als diejenige Anodenspannung, welche bei $E_g = 0$ und $W = 0$ den Schwingungsmittelpunkt der Wechselspannung in den Wendepunkt der Charakteristik legt. Für den Anodengleichstrom J_a erhält man zufolge der Fourierentwicklung in (62) und der in (74) eingeführten Größe y den Ausdruck

$$J_a = \frac{J_s}{\pi}\left(\frac{\pi}{2} + \operatorname{arc\,tg}\, y\right). \tag{88}$$

Bei Einführung der Größen

$$\left.\begin{aligned} a &= \frac{S_{\max}\,\pi}{J_s}\,[E_g + D\,(E_a - E_a^*)], \\ w &= S_{\max} W (1 + D) \end{aligned}\right\} \tag{89}$$

geht (87) über in

$$a_0 = a - w\left(\frac{\pi}{2} + \operatorname{arc\,tg}\, y\right). \tag{90}$$

Die Trennlinie von stabilen und labilen Zuständen ergibt sich aus dem Abreißen der Schwingungen bei Änderung der Batteriespannungen, also wenn a zu einem Maximum wird. Indem eine Kurve gleicher mittlerer Steilheit in der (a_0, a_1^2) Ebene durchlaufen wird, ist a_0 in (90) durch y und r nach (84) und (85) auszudrücken. Man erhält durch Differentiation nach y

$$\frac{d\,a}{d\,y} = \frac{2\,r\,(1 - y^2)}{(1 + y^2)^2} - 1 + \frac{w}{1 + y^2} = 0. \tag{91}$$

Nach Elimination von r durch z ergibt sich die Bedingung

$$z = \frac{2\,y^2 - w}{1 - y^2}, \tag{92}$$

welche als Erweiterung von (86) erscheint. Aus der Transformation (75) erhält man wiederum den gesuchten Ort. Mit wachsendem w wandert die Kurve in die für Batteriespannungen labilen Zustände. Für $w = 2$ nimmt (92) die spezielle Gestalt an

$$(z + 2)\,(y^2 - 1).$$

Die Lösung $z = -2$ ist zu verwerfen, da z nur Werte von 1 bis ∞ annehmen darf. Die Lösungen $y = \pm i$ liefern in der (a_0, a_1^2) Ebene eine Parabel

$$a_1^2 = 2(a_0^2 - 1),$$

welche in Fig. 8 eingezeichnet ist. Bei Schwingungszuständen, welche auf solchem Wege stabilisiert sind, folgen die Gleichspannungen nicht momentan einer Amplitudenänderung, und die Schwingung klingt daher ab, wenn die dem Widerstand W parallel gelegte Kapazität dauernd vergrößert wird, wie bereits früher bemerkt wurde. Noch deutlicher kommt dies zum Ausdruck in dem Schwebungsphänomen, welches ich in gekoppelten, abgestimmten Kreisen hergestellt habe.

i) Weitere experimentelle Angaben. Es wurden die Selbsterregungserscheinungen an Eisenkernspulen von sehr kleinem Eisenvolumen, welche durch einen 10-Watt-Röhrensender angeregt wurden, untersucht. So wurde ein Eisenkern von 0,05 g Eisen verwendet, welcher 4 cm lang war und 18 emaillierte Drähte vom Durchmesser 0,1 mm enthielt. Die Wicklung bestand aus drei Gruppen von je 1000 Windungen emaillierten Kupferdrahtes vom Durchmesser 0,15 mm und hatte einen Gleichstromwiderstand von 44 Ω. Bei solchem dünnen Eisenquerschnitt ist es belanglos, ob der Kern zu einem geschlossenen Kreise zusammengebogen wird, oder ob er gestreckt bleibt. Eine andere Erscheinung machte sich hierbei bemerkbar, daß die selbsterregten Schwingungen verschwanden oder geschwächt wurden, wenn der Kern durch äußere Kräfte in einen Spannungszustand versetzt wurde. Sobald der Kern vom äußeren Druck befreit war, trat die Schwingung in der ursprünglichen Stärke auf, auch wenn eine Deformation des Kernes eingetreten war.

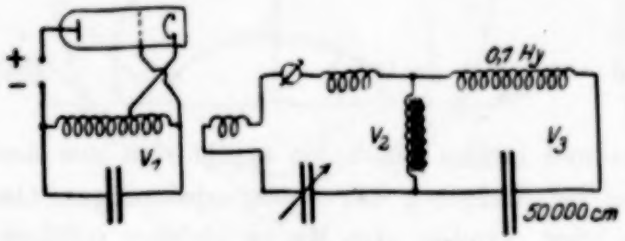


Fig. 10.

Der beschriebene Eisenkern wurde durch die Primärfrequenz $\nu_1 = 2\pi\,12\,000$ erregt. Einzelne Versuche wurden an einem entsprechend größeren Kerne für die Frequenz $\nu_1 = 2\pi\,3000$ wiederholt zwecks oszillographischer Aufnahme. Die vom Eisenkern aufgenommene Leistung war klein gegenüber der Leistung des Röhrensenders, so daß die Rückwirkung unbeträchtlich war. Somit konnte der Kreis, durch welchen der Röhrensender auf den Eisenkern einwirkte, beliebig verstimmt

werden, indem je nach der Kopplung beliebig hohe Spannungen in diesem induziert wurden. Daher läßt sich nach Fig. 10 die Frequenzrelation

$$2\,\nu_1 = \nu_2 + \nu_3$$

realisieren, auch wenn ν_2 und ν_3 wesentlich von ν_1 entfernt sind. Der mit dem Röhrenkreis gekoppelte Schwingungskreis ist wesentlich höher gestimmt, und die in diesem Kreise induzierte sinusförmige Spannung ist groß gegen die Spannung an der Selbstinduktion des Kreises, so daß auch am Kondensator eine annähernd sinusförmige Spannung und somit ein annähernd sinusförmiger Strom von der Periode ν_1 entsteht. Die selbsterregten Schwingungen von der Frequenz ν_2 und ν_3 zeigen als Eigenschwingungen des Systems ebenfalls einen annähernd sinusförmigen Stromverlauf, wenn hinreichend eisenfreie Selbstinduktion in den Kreisen vorhanden ist. Wir haben es mit einer Kette von Kreisen zu tun, von denen jeder eine wesentlich andere Eigenschwingung hat. Setzen wir etwa $\nu_1 = 2\,\pi\,12\,000$, $\nu_2 = 2\,\pi\,22\,000$, so wird $\nu_3 = 2\,\pi\,2000$. Die Frequenzbedingung wird man durch Änderung des Kondensators im zweiten Kreise zu erfüllen suchen. Dies hat den Nachteil, daß sich gleichzeitig der Magnetisierungsstrom von der Periode ν_1 ändert, so daß zugleich die Kopplung mit dem Röhrensender geändert werden muß.

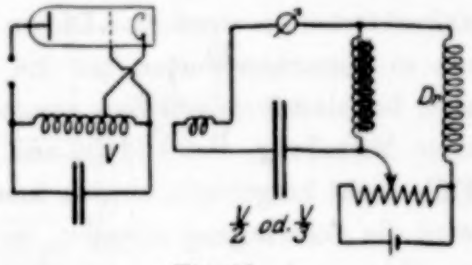


Fig. 11.

Es ist indessen auch bei wesentlich tiefer gestimmtem Sekundärkreis Selbsterregung möglich. Wird die Selbstinduktion der Kopplungsspule im Sekundärkreis möglichst klein gehalten, so erhält die Eisenkernspule eine sinusförmige Spannung von der Periode ν des Röhrengenerators (Fig. 11). Eine Reziprozität zwischen Spannung und Strom besteht nicht in jeder Hinsicht[1]). Setzen wir

$$\frac{d\,\mathfrak{B}}{d\,t} = b_1 \sin \nu_1 t + b_2 \sin (\nu_2 t + \varphi_2) + \cdots,$$

so bleibt bei der Integration der Gleichung die mittlere magnetische Induktion unbestimmt. Diese ist, wie leicht einzusehen, nicht nur von der Gleichstrommagnetisierung, sondern auch von den Amplituden $b_1, b_2 \ldots$ abhängig[2]). In einer Theorie, welche von der Gleichung

$$\mathfrak{H} = f(\mathfrak{B})$$

[1]) Vgl. Zenneck, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **24**, 129—135, 1924, Fig. 4 und 5, § 3, 1.

[2]) Vgl. H. Schunk, Arch. f. Elektrotechn. **12**, 428—433, 1923.

ausgeht, muß die mittlere magnetische Induktion zunächst als bekannt angenommen werden. Für den Fall, daß keine Vormagnetisierung durch Gleichstrom verwendet wird und in der Frequenzrelation (14) die Zahl $\alpha + \beta + \gamma$ gerade ist, ergibt sich die mittlere magnetische Induktion zu Null.

Ein solcher Kreis wie in Fig. 11, dessen Eigenschwingung infolge der geringen Luftselbstinduktion stark von der Amplitude abhängig ist, hat eigentümliche Eigenschaften. Indem zunächst dem Eisenkern eine Vormagnetisierung durch Gleichstrom erteilt wird, läuft die halbe Frequenz bei sehr loser Kopplung mit dem Röhrensenderkreis innerhalb bestimmter Kapazitätswerte selbständig an. Sodann wächst die Amplitude dieser selbsterregten Schwingung durch Vermehrung der Kopplung und Vergrößerung der Sekundärkapazität. Stellen sich Störerscheinungen ein, so können diese durch Verminderung der Vormagnetisierung beseitigt werden. Man gelangt an eine Stelle, in welcher die Amplitude sprunghaft wächst. Sobald dies geschehen ist und die Amplitude groß genug ist, kann die halbe Frequenz bei völliger Aufhebung der Vormagnetisierung aufrechterhalten werden. Dieser Fall von unselbständiger Erregung ist um so bemerkenswerter, als die Reihenentwicklung für die Amplitude auch bei sinusförmigen Spannungen mit der vierten Potenz beginnt [vgl. erste Mitteilung, S. 98 (10)] und in den bisherigen Schaltungen solche Fälle nicht hergestellt werden konnten. Bei Verminderung der Kopplung wird die Schwingung abreißen, es kann aber auch geschehen, daß sie in die Frequenzdreiteilung umspringt. Dies wird um so eher der Fall sein, wenn bei schwacher Vormagnetisierung durch Gleichstrom die Kapazität des Sekundärkreises noch etwas vergrößert worden ist. Auch durch Zuschalten eines Kondensators zur Sekundärkapazität kann die Halbierung in die Dreiteilung umspringen.

Um in dieser Schaltung allgemeine Selbsterregung zu erhalten, ist ein dritter Kreis in den Sekundärkreis einzuschalten, welcher die Eisenkernspule nicht enthält (Fig. 12). In einer solchen Schaltung läßt sich die Frequenzrelation $2\nu_1 = \nu_2 + \nu_3$ realisieren, indem der dritte Kreis die höhere Eigenfrequenz, also eine sehr kleine Selbstinduktion besitzt. Der Stromverlauf im Sekundärkreis ist reich an Kombinationstönen. Die niederfrequente Schwingung wird deutlicher herausgeholt, sobald ein vierter Kreis nach Fig. 13 eingefügt wird, welcher noch wesentlich tiefer gestimmt ist als der Sekundärkreis. Das an den Röhrensenderkreis angekoppelte System ist nunmehr dreiwellig. Man erhält daher bei Veränderung der Eigenschwingung des hochfrequenten Kreises zwei derselben

Frequenzrelation angehörige Erregungsbereiche. Bei wachsender Kapazität erregt sich zunächst der zugeschaltete Kreis, in dem zweiten Bereich der Sekundärkreis.

In Fig. 13 wurden vier Schwingungskreise benutzt. Die Doppelkernschaltung in Fig. 14 gibt bei der gleichen Anzahl von Kreisen eine noch

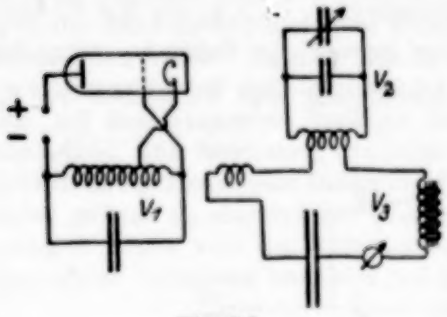


Fig. 12.

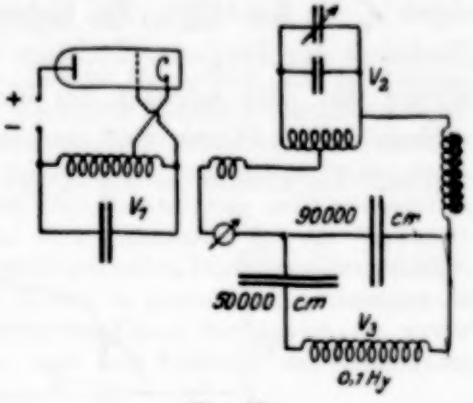


Fig. 13.

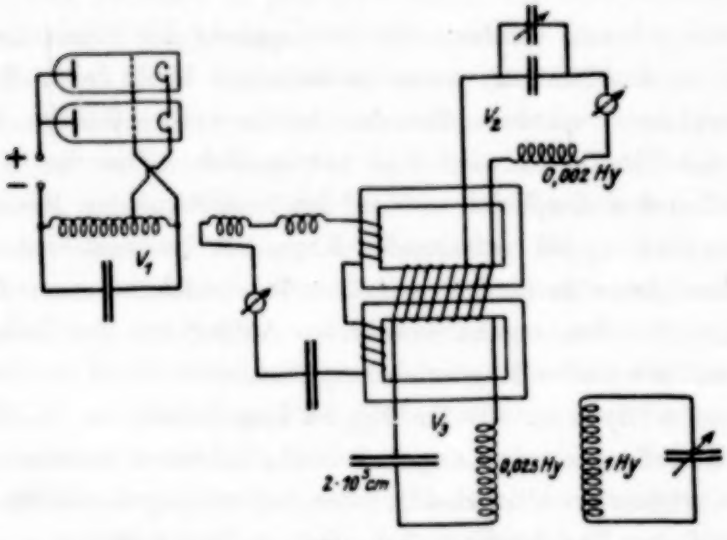


Fig. 14.

bessere Trennung der einzelnen Frequenzen. Es wurden Versuche gemacht mit einem Doppelkern, bei welchem jeder der beiden geschlossenen Kerne 1 g Eisen enthielt bei einem Umfang von 12 cm. Jeder Kern besaß eine Wicklung von 400 Windungen. Die beiden Kernen gemeinsame Wicklung bestand aus 600 + 200 Windungen. Der mit dem Röhrenkreis gekoppelte Schwingungskreis muß merklich höher gestimmt sein, weil in der Nähe der Abstimmung die Rückwirkung der folgenden Kreise sich stärker bemerkbar macht, auch können bei Abstimmung Störerscheinungen zwischen Röhrenkreis und Sekundärkreis auftreten. Die Eigenschwingung darf

aber auch nicht in die Nähe der höheren Frequenz ν_2 gelegt werden. Mit der Anordnung läßt sich die Frequenzrelation $2\nu_1 = \nu_2 + \nu_3$ herstellen. Der Röhrensender gab die Frequenz $\nu_1 = 2\pi\,11\,900$, der hochfrequente Kreis erregte sich in der Frequenz $\nu_2 = 2\pi\,22\,200$. Die genaue Messung der Tonfrequenz in dem angekoppelten Frequenzmesser ergab $\nu_3 = 2\pi\,1630$. Bei tieferen Frequenzen ist der oszillographische Nachweis der Frequenzrelationen unmittelbarer. In dem hochfrequenten Kreise war noch schwach der Kombinationston $\nu_2 + 2\nu_3 = 2\pi\,25\,400$ nachweisbar. Dieser trat um so stärker hervor, je tiefer ν_3 gemacht wurde. Es konnte in der gegebenen Anordnung das Verhältnis $\nu_2 : \nu_3$

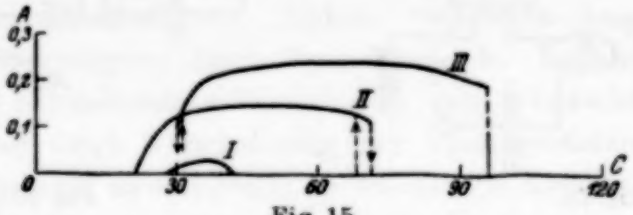


Fig. 15.

bis auf 30:1 gebracht werden. Die Verdopplung der Primärfrequenz $2\nu_1$ trat nur in die Erscheinung, wenn die eisenfreie Spule des hochfrequenten Kreises verkleinert wurde. Aus den beiden ersten Zahlen der letzten Spalte in der Tabelle 44 wird dies verständlich. Die drei Kurven der Fig. 15 stellen den Amplitudenverlauf im hochfrequenten Kreise von der Eigenschwingung ν_2 bei wachsender Kapazität für verschiedene Magnetisierung des Eisens durch den primären Wechselstrom dar. Untersucht man die Abreißstellen, welche sowohl am Anfang wie am Ende des Verlaufs sich mit steigender Magnetisierung ausbilden, durch ein zweiwelliges niederfrequentes System, wie in Fig. 14 angedeutet ist, so finden sich ähnliche Schwebungserscheinungen, welche in einer bereits genannten Arbeit beschrieben worden sind[1]). Die Schwebungen erklären sich aus der veränderlichen Induktivität des primären Tonkreises.

Berlin, den 7. Mai 1925.

---

[1]) ZS. f. Phys. **19**, 268, 1923.

Elektromagnetische Empfindlichkeit des Jodatoms (Intensitätsänderungen im Linienspektrum).

Von **W. Steubing** in Aachen.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1925.)

Es wird berichtet über den Einfluß, den ein äußeres Magnetfeld auf das Linienspektrum des Jods ausübt. Diese Wirkung ist wesentlich abhängig vom Ionisierungszustand des Atoms. Beim mehrfach ionisierten Atom werden besonders einzelne verwaschene Linien stark verbreitert; diese Verbreiterung läßt sich in Proportionalität mit dem Magnetfeld verfolgen und macht eine Beobachtung auf Zeemaneffekt unmöglich. Die Bedeutung des Dampfdruckes wird untersucht und die Veränderlichkeit im Spektrum beim Zusatz von Fremdgasen bestimmten Partialdruckes verfolgt. Dabei gelingt es, einzelne der verwaschenen Linien in getrennte Komponenten zu zerlegen, ferner wird das Auftreten neuer intensiver Linien beobachtet, die weder dem bisher bekannten normalen Jodspektrum, noch dem Spektrum des Zusatzgases angehören.

In früheren Arbeiten ist gezeigt worden, daß verschiedene Spektren des Jods, in erster Linie seine Bandenspektren durch relativ geringe äußere Kräfte sich leicht beeinflussen lassen, so daß Änderungen in der Struktur und Intensitätsverteilung der Banden hervorgerufen werden, ferner, daß man die Entstehung der Spektren leicht verhindern oder begünstigen kann, was mit der leichten Dissoziierbarkeit der Jodmoleküle als Träger der Banden, sowie den chemischen Eigenschaften — seiner großen Elektronenaffinität —, die die Verbindung mit anderen Elementen stark begünstigt, in erklärlichem Zusammenhang steht.

Von allen beobachteten Erscheinungen, die bei elektrischer oder rein thermisch-mechanischer Energieübertragung stattfinden, am bemerkenswertesten ist wohl die, daß äußere magnetische Felder die Dissoziation der Moleküle begünstigen, was sich durch Änderungen bzw. Intensitätsabnahme des Molekülspektrums dokumentiert und von Franck und Grotrian[1]) durch analoge Beobachtungen am Quecksilbermolekülspektrum bekräftigt wurde.

Diese an anderen Elementen bisher nicht bemerkte Tatsache ist darum von Wichtigkeit, weil sie vermuten läßt, daß durch das Anlegen eines Magnetfeldes die äußeren Elektronenbahnen des Jodmoleküls eine solche Änderung erleiden, daß dadurch die gegenseitige Bindung der Atome gelockert wird, was zur angegebenen Folge führt. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß diese magnetisch erzwungene Bahnänderung der

[1]) J. Franck und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **6**, 35, 1921.

äußeren Elektronen sich nicht auf das zweiatomige Molekül beschränkt, sondern auch am einzelnen isolierten Atom bzw. Ion wirksam ist, und in solchem Falle sind außer dem Zeemaneffekt an einzelnen Linien noch weitere Erscheinungen zu erwarten.

Dazu kommt noch die Beobachtung, daß ein äußeres elektrisches Feld Linienverschiebungen und Auftreten neuer Linien ergeben hat[1]), wie solches zwar auch beim Starkeffekt an anderen Elementen gefunden worden ist, aber noch nie bei einem Element so hoher Ordnungszahl wie Jod, das durch seine äußere Elektronenhülle gleich den anderen schweren Elementen gegen den Durchgriff des elektrischen Feldes geschützt sein sollte.

Daß über den Zeemaneffekt am Jod bisher kaum Beobachtungen vorliegen, führte ich auf die technischen Schwierigkeiten zurück, die bei Untersuchungen des Jodspektrums auftreten und die Verwendung stärkerer Ströme und Entladungen im Geisslerrohr erschweren.

Da man bei Verwendung von Außenelektroden das außerordentlich linienreiche Spektrum nur unvollkommen erhalten kann, wurde von R. W. Wood und Kimura[2]) sowie später von Kimura und Kamino eine Entladungsröhre benutzt, deren Platinelektroden durch eine Salzschicht vor der sonst unvermeidlichen Zerstörung des Platins geschützt waren. Wieweit solche Röhren aber größeren Gleichstrom oder stärkere Entladungen vertragen, ist aus den Arbeiten nicht ersichtlich, jedenfalls sind aber nur Beobachtungen an verhältnismäßig wenigen Hauptlinien des Spektrums mitgeteilt und über das im folgenden untersuchte Gebiet zwischen 4900 und 3900 liegen keine genaueren Mitteilungen vor.

Ich benutzte im folgenden ausschließlich Entladungsröhren mit Kohleelektroden, wie sie sich bei früheren Untersuchungen stets gut bewährt hatten und bei denen man sowohl starken Gleichstrom wie stark kondensierte Flaschenentladungen der Röhre zumuten kann, ohne sie zu zerstören. Von Mitteilung der technischen Einzelheiten kann hier abgesehen werden[3]) und über die allgemeine Versuchsanordnung mögen folgende kurze Angaben genügen:

Die magnetischen Felder wurden mit einem kleinen Halbringmagnet von Hartmann & Braun erzeugt und bewegten sich zwischen 0 und 15000 Gauß bei dem verwendeten Interferrikum. — Die Entladungsröhren hatten Kapillaren von $^1/_2$ bis $1^1/_2$ mm Durchmesser und ihre Kohle-

[1]) W. Steubing, Phys. ZS. **23**, 427, 1922.
[2]) R. W. Wood und Kimura, Astrophys. Journ. **46**, 181, 1927.
[3]) W. Steubing, Ann. d. Phys. **64**, 673, 1921; siehe auch M. Toussaint, ZS. f. Phys. **19**, 273, 1923.

elektroden saßen in kugelförmigen Ansätzen von etwa 7 cm Durchmesser. Diese Röhren selbst wurden während der ganzen Arbeit nicht abgeschmolzen und standen einerseits mit dem Luftpumpenaggregat, andererseits mit Vorratsgefäßen von kristallisiertem trockenen Jod und mit Glaskugeln in Verbindung, aus denen die später erwähnten Gase der Röhre zuströmen konnten.

Zwischen Pumpe und Entladungsröhre, sowie in den Zuleitungen der Vorratsgefäße und Kugeln waren Kühlgefäße eingeschaltet, die in Dewarflaschen mit flüssiger Luft tauchten, um Verunreinigungen fernzuhalten und das Quecksilber vor Jodangriffen zu schützen. Während der ganzen Untersuchung wurde flüssige Luft verwendet.

Die Luftpumpeneinrichtung bestand aus einer Gaedequecksilberpumpe und einer rotierenden Kapselpumpe als Vorpumpe.

Betrieben wurden die Röhren teils mit Hochspannungsgleichstrom, der von drei Maschinen geliefert wurde, die in Serie geschaltet maximal 10000 Volt Spannung leisteten, teils mit Wechselstrom eines Induktoriums, das durch eine 50-Periodenmaschine gespeist wurde. Beim Betrieb mit Induktorium war die Röhre mit einer Funkenstrecke hintereinander geschaltet und wurde bald mit, bald ohne hinzugeschaltete Kapazität betrieben.

Für die Aufnahmen diente — da das Konkavgitter des Instituts anderweitig in Anspruch genommen war — ein Prismenspektrograph, der an anderer Stelle schon beschrieben ist[1]). Für die lichtschwächsten Aufnahmen — bei nichtkondensiertem Funken und für schwächste Linien — wurde ein großes 60°-Flintglasprisma verwendet, das, dem Kaiser Wilhelm-Institut gehörig, mir zur Verfügung stand. Für lichtstärkere kam ein großes Rutherfordprisma zur Verwendung und bisweilen ein Rowlandplangitter von mäßiger Helligkeit, aber guter Definition mit 16000 Strich auf den Zoll.

Erwähnt sei noch, daß die Entladungsröhre auf den Spalt des Spektrographen projiziert und der im Interferrikum des Magnets befindliche Teil der Kapillare durch ein zwischengeschaltetes Wollastonprisma in die senkrecht und horizontal polarisierte Komponente zerlegt wurde.

Die erhaltenen Spektrogramme wurden mit einem Meßmikroskop ausgemessen und zum Teil mittels eines Registriermikrophotometers durchregistriert (Beschreibung siehe diese Zeitschrift **19**, 280, 1923).

Verwendet wurde außer der Thermosäule von Dr. Moll, Utrecht, hierzu noch ein kurzschwingendes Mollgalvanometer, geliefert von der

---

[1]) W. Steubing, Ann. d. Phys. **58**, 66, 1919.

Firma Kipp & Zonen, Delft, das die Registrierzeit auf den dritten Teil herunterzudrücken gestattete. Es ist wohl selbstverständlich, daß die zu Registrierzwecken verwendeten Platten alle gleichartig waren, was Entwicklung, Aufnahmebedingungen, Plattensorte usw. angeht, damit Intensitätsvergleiche unabhängig von äußeren Einflüssen durchführbar waren.

Wenn man das Spektrum des Jods unter verschiedenen Entladungsbedingungen in der Kapillare einer solchen Röhre (also mit Innenelektroden!!) beobachtet, so ist schon bei subjektiver Beobachtung mit unbewaffnetem Auge auffallend, welche Unterschiede beim Betrieb der Röhre mit Gleich- oder Wechselstrom, beim Einschalten eines Magnetfeldes und bei Anwendung von Flaschenfunken auftreten.

Auf die in der Kapillare entstehenden Änderungen — Hervortreten von neuen Linien usw. —, wenn die Röhre nur mit Gleichstrom betrieben wird, ist schon früher hingewiesen worden[1]). Ganz ähnlich sind die Erscheinungen, wenn die Röhre mit Wechselstrom oder auch mit Vorschalten einer Funkenstrecke ohne Kapazität zum Leuchten gebracht wurde.

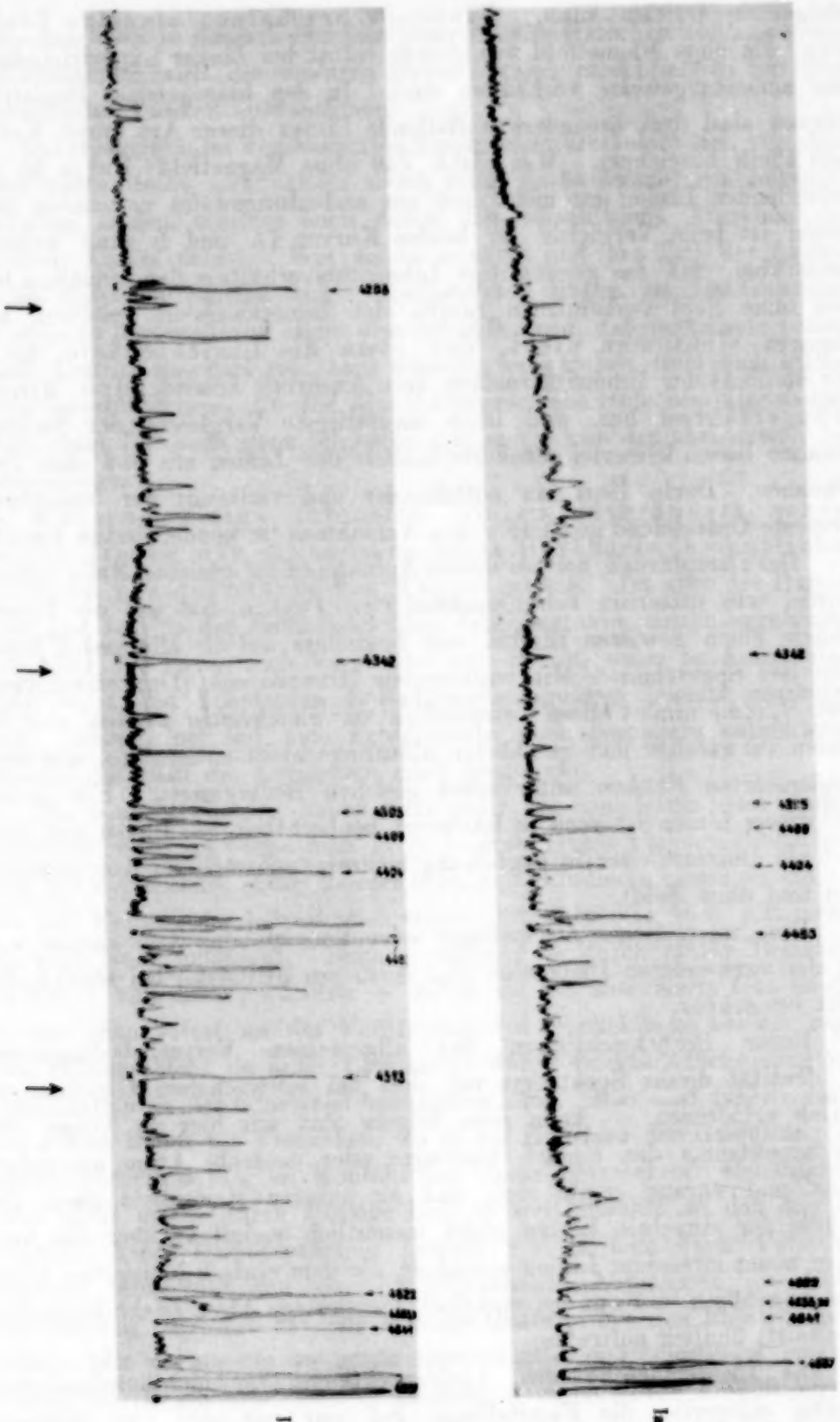
Das sichtbare Spektrum besteht dabei aus zwei wesentlich verschiedenen Teilen, dem im Grün-rot gelegenen Bandenspektrum und dem von 4000 bis ins Ultraviolett reichenden verwaschen-kontinuierlichen Untergrund, aus welchen beiden Spektren nur einzelne schwache Linien heraustreten.

Da das Verhalten des Linienspektrums im Magnetfeld bei nichtkondensierter und bei kondensierter Funkenentladung wichtige prinzipielle Unterschiede zeigt, soll zuerst über die Beobachtung am nichtkondensierten Funken in der Kapillare berichtet werden. Diese decken sich im allgemeinen mit früher beobachteten Erscheinungen des Verfassers beim Betrieb der Röhre mit Hochspannungsgleichstrom.

Zunächst findet man bei Erregung des Magnetfeldes, daß die Linien des Spektrums gegenüber dem kontinuierlichen oben erwähnten Untergrund eine allgemeine Intensitätssteigerung zeigen, die einigermaßen proportional mit der Feldstärke geht. Man kann diese wohl genügend erklären mit einer sekundären Wirkung des Magnetfeldes (vermehrter Widerstand durch magnetische Ablenkung in der Kapillare und gleichzeitige Vermehrung der Stromdichte im abgelenkten und eingeschnürten Stromfaden).

Anders ist es mit dem relativen Intensitätsverhältnis der einzelnen Linien, die keineswegs so verstärkt werden, wie man es durch Strom-

[1]) W. Steubing, Ann. d. Phys. **64**, 673, 1921.


Ib mit
Ia ohne
Magnetfeld

steigerung erzielen kann. Vielmehr erscheinen einzelne Linien neu, die ohne Magnetfeld wenigstens selbst bei langer Expositionsdauer nur andeutungsweise vorhanden sind. In den beigegebenen Registrierkurven sind drei besonders auffallende Linien dieser Art durch Kreuze und Pfeile bezeichnet. Man sieht, daß ohne Magnetfeld: Kurve Ia, die betreffenden Linien gar nicht oder nur andeutungsweise vorhanden sind, ferner ist beim Vergleich der beiden Kurven Ia und b ohne weiteres bemerkbar, daß das gegenseitige Intensitätsverhältnis der einzelnen mit und ohne Feld vorhandenen Linien sich bemerkenswert geändert hat, dagegen sieht man nicht, daß etwa die Linienschärfe, die in der Steilheit der Intensitätszacken zum Ausdruck kommt, eine Minderung erfahren hat, und auch sorgfältigste Vergleiche der Spektrogramme lassen keinerlei geänderte Schärfe der Linien mit und ohne Feld erkennen. Darin liegt ein auffallender und vielleicht der bemerkenswerteste Unterschied gegenüber den Aufnahmen im kondensierten Funken.

Der Dampfdruck, der bei diesen Aufnahmen im gleichen Maße variiert wurde, wie späterhin beim kondensierten Funken, hat auf die Linienschärfe einen gewissen Einfluß und besonders auf die allgemeine Intensität des Spektrums. Mit wachsendem Dampfdruck (Dunkelraumlänge etwa $^1/_9$ mm) nimmt diese beträchtlich zu, gleichzeitig werden aber die Linien verwaschen und unschärfer, allerdings nicht entfernt so, wie beim kondensierten Funken unter sonst gleichen Bedingungen. Ein großer Teil dieser Linien ist auch in letzterem beobachtbar, sie finden sich aber dort als Dubletts oder in Begleitung mehrerer schwächerer Komponenten (mit und ohne Feld).

Eine magnetische Aufspaltung oder Verschiebung von Linien war bei der verwendeten Dispersion (8,7 Å.-E. pro Millimeter bei 4400 Å.-E.) nicht bemerkbar.

Unter Berücksichtigung der allgemeinen Versuchsbedingungen — Identität dieses Spektrums mit dem bei schwächstem Gleichstrombetrieb erhaltenen — kann man folgern, daß wir hier als Träger des Linienspektrums das einfach ionisierte oder neutrale Atom anzusehen haben, und daraus ergibt sich, daß ein äußeres Magnetfeld zwar die Schärfe der einzelnen Linien nicht wesentlich beeinflußt, aber das Auftreten neuer intensiver Linien veranlaßt, die dem einfach ionisierten Atom nicht angehören und nur bei mehrfach ionisiertem Atom (siehe folgenden Abschnitt) ähnlich auftreten.

Die Lichtschwäche des Linienspektrums im nichtkondensierten Funken einerseits, die Feststellung, daß nur mit sehr viel größerer

Dispersion etwaige magnetische Zerlegungen zu untersuchen sind, andererseits veranlaßte mich, die weiteren Beobachtungen ausschließlich mit dem kondensierten Funken vorzunehmen.

Das Spektrum des kondensierten Funkens unterscheidet sich von dem bisher betrachteten nicht allein durch seine große Anzahl von teilweise intensiven Linien, sondern auch durch das verschiedene Aussehen der einzelnen Linien selbst. Wie schon erwähnt, ist ein Teil der Linien, die im einfachen Funken keine Komponenten zeigen, im kondensierten von solchen begleitet, vor allem aber ist auffallend, daß bestimmte Linien außerordentlich unscharf sind, teils einseitig verwaschen, teils nach beiden Seiten verschwommen. Es sind dies durchaus nicht stets die intensivsten Linien, zum Teil auch ganz schwache und solche von den eben erwähnten Komponenten.

Während einige intensive Linien unverändert scharf bleiben, finden wir bei anderen diese Unschärfe in deutlicher Funktion von der Stärke des Magnetfeldes. Da aber der Dampfdruck des Jods in der Entladungsröhre dabei auch von ausschlaggebender Bedeutung ist, lassen sich Vergleiche nur ziehen, wenn bei konstantem Dampfdruck und konstanten Entladungsbedingungen jeweils gearbeitet wird. Darum sei auf eine Fehlerquelle noch besonders aufmerksam gemacht, die sonst die Ergebnisse stark beeinflußt.

Die Kohleelektroden haben weit mehr als Aluminium oder andere Metallelektroden, an denen man in geringerem Grade gleiches beobachten kann, die Eigenschaft, große Mengen Gase zu okkludieren, wenn sie längere Zeit mit Füllung des betreffenden Gases stehenbleiben; dies gilt natürlich auch vom Joddampf. Beim Erwärmen — durch starke Belastung der Röhre und der Elektroden — geben sie das absorbierte Gas wieder ab, was man sofort an der Verkürzung des Dunkelraums bei der negativen Glimmschicht, ja unter Umständen durch direkte Abscheidung von Jodkristallen an der Glaswand beobachten kann. Man darf daher niemals eine solche Röhre bei Versuchen, wo es auf Konstanz der Gasfüllung ankommt, gasgefüllt bzw. in Kontakt mit einem Jodreservoir stehenlassen, wenn nicht dieses durch flüssige Luft so weit gekühlt ist, daß das Jod praktisch keine Dampfspannung besitzt. Falls man diese Vorsichtsmaßregel beobachtet und vor den eigentlichen Aufnahmen die Röhre eine Zeitlang betrieben hat, um etwaige Gasreste aus den Elektroden zu treiben (die darum nie zu große Querschnitte und Oberfläche besitzen sollten, um sie gut erwärmen zu können), dann bietet die Einhaltung des Dampfdrucks keine Schwierigkeiten: Durch Temperaturbäder, Eis, Wasser

in Dewargefäßen läßt sich jeder gewünschte Dampfdruck herstellen. Die von mir benutzten Dampfdrucke des Jods schwankten zwischen 0° und 22° C Sättigungsdruck, d. h. ungefähren Dunkelraumlängen im Glimmstrom zwischen 2 bis 3 cm und $^1/_4$ mm.

Der Einfluß des Dampfdrucks auf die Linienschärfe ist für die genauere magnetische Untersuchung ungemein störend. Nicht allein, daß es natürlich gänzlich ausgeschlossen ist, bei so unscharfen Linien einen Zeemaneffekt zu untersuchen, ist es auch sehr schwierig, zu unterscheiden, ob die vorerwähnte mit Magnetfeld wachsende Unschärfe bestimmter Linien und Komponenten reell, d. h. als rein magnetische Wirkung aufzufassen ist.

Ein Vergleich nämlich dieser Linien mit den früher im elektrischen Feld nach der Methode von J. Stark untersuchten macht es möglich, daß einzelne unscharfe Linien die gleichen sind, die elektrisch beeinflußt werden, d. h. im Felde teils nach Violett, teils nach Rot verschoben erschienen oder zerlegt wurden. Dies würde darauf hindeuten, daß die Unschärfe, die diese Linien so auffallend im kondensierten Funken zeigen, durch den Starkeffekt molekularer Felder hervorgerufen wird und darum war eine Untersuchung in dieser Richtung erforderlich.

Daß die durch vermehrten Dampfdruck bewirkte Linienunschärfe nicht identisch ist mit der durch das Magnetfeld hervorgerufenen, scheint aus folgendem hervorzugehen: Während die Unschärfe durch Dampfdruckvermehrung gleichmäßig nach kurzen und langen Wellen sich zeigt, ist im Magnetfeld die Unschärfe bei einzelnen Linien einseitig, und zwar bleiben sie nach kürzeren Wellen — nach welcher Richtung im Prismenspektrograph die Dispersion wächst — schärfer als nach Rot hin.

Eine bessere Definition der Linien ist, wie gesagt, zu erreichen, wenn man den Dampfdruck erniedrigt; gleichzeitig vermindert man aber die Intensität so beträchtlich, daß man zu wesentlich längeren Expositionszeiten gehen muß, was der Konstanthaltung der Bedingungen nicht förderlich ist. Außerdem greifen die kondensierten Entladungen bei so tiefen Drucken das Glas der Röhren derartig an, daß mir die Röhren wiederholt sprangen und die Untersuchung sehr erschwerten.

Man muß natürlich, wenn man Schlüsse auf die Definition der Linien mit und ohne Magnetfeld, bei höherem und bei niederem Dampfdruck, auf die Art, wie die Unschärfe sich ein- oder doppelseitig zeigt, ziehen will, Spektrogramme von ungefähr gleicher Schwärzung miteinander vergleichen können.

Dabei ließ sich nur eines mit Sicherheit feststellen, daß die betreffenden Linien bzw. ihre Komponenten im Magnetfeld stets verwaschener und ineinander verfließender erscheinen auch bei geringerer Schwärzung, als entsprechend stärker exponierte Linien, die unter gleichen Bedingungen ohne Magnetfeld erhalten waren.

Die Verwaschenheit der Linien und die unvollkommene Trennung der Komponenten läßt die Registrierkurve IIb deutlich erkennen im Vergleich mit der anderen IIa, die die Komponententrennung bei anderen Versuchsbedingungen zeigt.

Um zu prüfen, ob die Unschärfe durch den Starkeffekt molekularer Felder hervorgerufen sei, ferner, um sie herabzudrücken, ohne gleichzeitig die Gesamtintensität der Linien so zu schwächen, daß man mit kürzeren Expositionszeiten auskommen konnte, was, wie angegeben, durch Dampfdruckerniedrigung allein nicht durchführbar war, wurden die Versuche in folgender Weise fortgesetzt.

Bekanntlich besitzen außer dem Helium die Edelgase keinen bemerkenswerten Starkeffekt, und da ihre Spektra genügend bekannt und chemische störende Einflüsse nicht zu erwarten waren, versuchte ich durch Zusatz dieser Edelgase in der Entladungsröhre zu Jod bestimmten Dampfdrucks die gegenseitig störenden molekularen Jodfelder zu unterdrücken.

Zur Verfügung standen mir von Edelgasen Argon und eine Mischung von Helium—Neon in Bombe, die ich der Liebenswürdigkeit der Linde-A.-G. verdanke und für die ich hier meinen besten Dank aussprechen möchte.

Schwierigkeiten in technischer Hinsicht bei diesen Versuchen traten wieder durch die vorerwähnte Eigenschaft der Kohleelektroden ein, und ich war gezwungen, die Einrichtung an der Röhre mehrfach zu ändern, um nach der Strömungsmethode mit durchströmender Mischung von Jod plus Edelgas zu arbeiten.

Eine andere Schwierigkeit ließ sich nur zum geringsten Teil überwinden: mischt man Jod mit einem anderen Gas, so wird die Intensität des Spektrums dadurch enorm herabgedrückt. So zeigte es sich, daß schon relativ geringe Mengen Argon die Intensität des Spektrums derartig herabdrücken, daß die Aufnahmezeiten 10- bis 20 mal verlängert wurden.

Das auffallendste dabei ist aber, daß nicht etwa nur das Jodspektrum unterdrückt wurde und auf seine Kosten das Argonspektrum erschien, vielmehr zeigten die Spektra beider Elemente, die für sich rein in großer Helligkeit zu erzeugen waren, gemischt

nur ganz geringe Intensitäten bei unveränderten Entladungsbedingungen.

Um den Einfluß des Zusatzgases auf die Verminderung des Jodspektrums zu prüfen, wurden weitere Aufnahmen mit verschiedenen Zusatzgasen bei möglichst gleichen Partialdrucken gemacht. Diese herzustellen und vor allem während der Aufnahme konstant zu halten, ist nicht einfach und nur näherungsweise möglich; nach den Versuchen ergibt sich etwa, daß die Wirkung des Zusatzgases auf das Jod um so bemerkbarer ist, je schwerer das Gas ist, dabei hat aber Luft, obschon leichter als Argon, eine größere Wirkung und Stickstoff wieder eine größere als Sauer- und Wasserstoff.

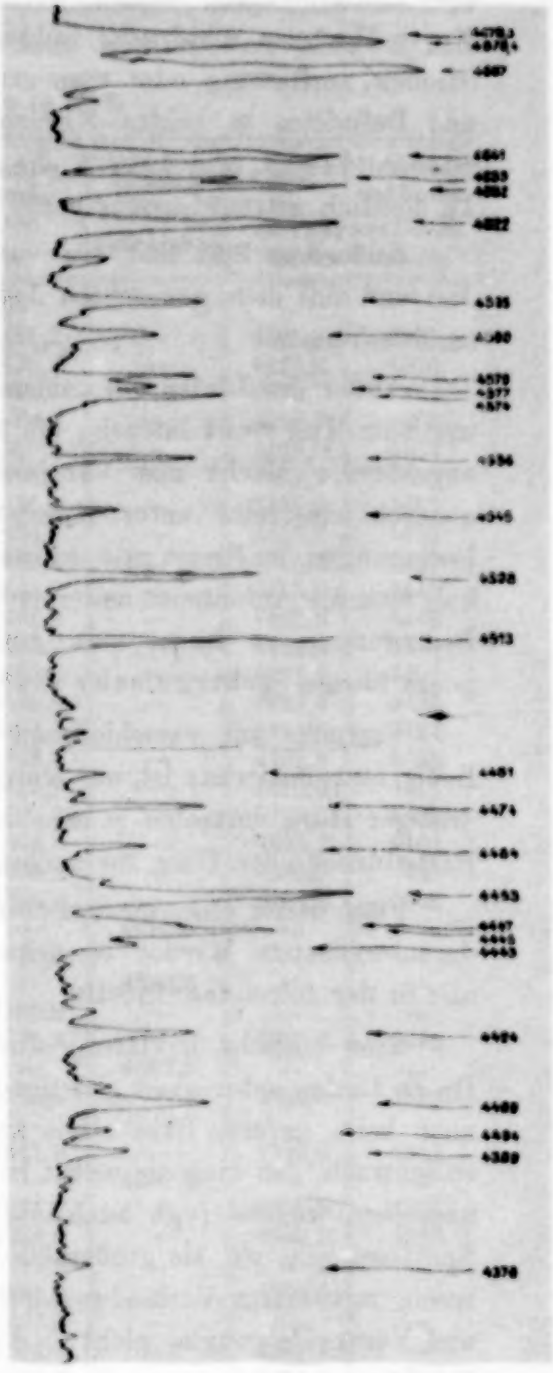
Die Wirkung aller dieser Gase ist aber so groß, daß sie für den oben angeführten Zweck, als Zusatzgas den molekularen Starkeffekt herabzudrücken und eine bessere Beobachtung und Definition der eigentlichen Jodlinien zu ermöglichen, nicht in Betracht kommen.

Hierfür kam einzig Helium und Neon in Frage. Leider hatte ich, wie erwähnt, beide Gase nicht einzeln, sondern nur im Gemisch von etwa 25 Proz. Helium und 75 Proz. Neon zur Verfügung und ihre quantitative Trennung war mit meinen Hilfsmitteln nicht möglich.

Mit diesen Gasen war nun in der Tat eine Wirkung in dem angestrebten Sinne zu erzielen. Allerdings darf die Zusatzmenge des Edelgases nicht groß sein, da sonst die Intensitätsabnahme stark in Erscheinung tritt und der größte Teil der Jodlinien verschwindet; es muß der Gesamtdruck von Jod plus Edelgasmischung einer Dunkelraumlänge von 5 bis 8 mm entsprechen. Der Charakter der Linien ist dann allgemein ein anderer: Das Gesamtspektrum liefert ziemlich scharfe Linien mit annähernd der gleichen Intensitätsverteilung wie in reinem Joddampf, aber an Stelle der einzelnen besonders unscharfen Linien mit beiderseits verschwimmendem Untergrund treten jetzt deutlich getrennte Komponenten, die zwar nicht die Schärfe der Hauptlinien, zu denen sie gehören, besitzen, die man aber einzeln als solche trennen und messen kann.

Man wird dies aus den beiden angeführten Registrierkurven ersehen können, von denen die eine ein normales Jodspektrum ohne Zusatz darstellt (Kurve II b), die andere mit annähernd gleicher Schwärzung ein Jodspektrum der eben erwähnten Art mit Zusatz von wenig Helium-Neonmischung. Zunächst sieht man deutlich, daß die Intensitätszacken, die mit ihrer Höhe für die Schwärzung der einzelnen Linien maßgebend sind, in Kurve II b breiter nach unten abfallen, entsprechend der größeren Breite der unscharfen Linien, während die gleichen Linien in Kurve II a

IIa



IIb

wesentlich schmaler und nach beiden Seiten schärfer begrenzt erscheinen. Man vergleiche z. B. die Linie 4667 in Kurve II b mit der gleichen Linie, die in Kurve II a in drei einzelne Zacken zerlegt erscheint, ebenso kommt die Trennung der beiden Linien 4667,7 Å.-E. und 4675,3 Å.-E. in Kurve II a zum Ausdruck, während sie in Kurve II b in einen breiten Streifen zerfließen; oder man vergleiche die Linie 4453 Å.-E. in Breite und Definition in beiden Kurven, ferner die benachbarte Liniengruppe 4446,9, 4444,9 und 4442,9, die in Kurve II b kaum zerlegt, in Kurve I a deutlich getrennt erscheinen.

Außerdem läßt aber ein Vergleich der Spektrogramme mit reinem Jod und mit dem gemischten Joddampf noch eine bemerkenswerte Tatsache erkennen.

Außer den Linien des reinen Jods treten einige Linien ganz neu auf und zum Teil recht intensiv, die auch dem reinen Edelgasgemisch nicht zugehören. Macht man Vergleichsaufnahmen mit reinem Helium-Neongemisch einerseits unter Konstanthaltung von Gasdruck und Strombedingungen, so findet man keine Spur der erwähnten Linien. Wiederholt man die Aufnahmen andererseits mit reinem Joddampf unter analogen Bedingungen, so findet man Andeutungen dieser Linien, wenn das ganze übrige Spektrum sehr stark überexponiert ist.

Versuche mit verschiedenen Röhren ergaben, daß der Vorgang beliebig reproduzierbar ist, nur waren die Linien manchmal mehr, manchmal weniger stark vertreten, je nachdem wie das Mischungsverhältnis und die Partialdrucke der Gase zueinander variierten.

Fünf dieser charakteristischen Linien sind in der Kurve II a durch daruntergesetzte Kreuze bezeichnet und die Wellenlängen finden sich alle in der folgenden Tabelle.

Eine einfache Erklärung dieser Beobachtung dürfte schwierig sein: Da die Linien unter sonst gleichen Versuchsbedingungen weder beim einen, noch beim anderen Gas allein auftreten, jedenfalls in reinem Joddampf so schwach, daß man sie selbst bei stark überexponierten Spektren leicht übersehen könnte (vgl. auch die Angaben in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, wo sie großenteils fehlen). Ferner, da man sie ebensowenig mit einem Verbindungsspektrum in Zusammenhang bringen kann und Verunreinigungen nicht in Frage kommen, so scheint mir folgende Deutungsmöglichkeit gegeben zu sein, daß die betreffenden Linien zwar zum Jodatom gehören, aber nur durch indirekte Energieübertragung — nach Art der Stöße zweiter Art — ausgelöst werden, indem von den

angeregten Atomen der Edelgase an das Jodatom ihre Energie übertragen und die Emission der betreffenden Frequenz erzwungen wird.

In der folgenden Tabelle sind die untersuchten Jodlinien im Gebiet zwischen λ 4850 und λ 4200 Å.-E. nach Wellenlängen aufgeführt und zum Vergleich die entsprechenden Zahlen nach Konen und Konen und

Wellenlängen in Å.-E.

Steubing, reines Jodspektrum	Steubing, beeinflußt, neue Linien	Konen, nach Kaysers Handb. der Spektroskopie	Hagenbach und Konen, nach Kaysers Handb. der Spektroskopie	Steubing, reines Jodspektrum	Steubing, beeinflußt, neue Linien	Konen, nach Kaysers Handb. der Spektroskopie	Hagenbach und Konen, nach Kaysers Handb. der Spektroskopie
4851,1	—	4850,7	4851	4481,2	—	4481,1	4481
4806,1	—	4806,9	4807	4476,4	—	4476,2	4476
4785,3	—	—	—	4473,6	—	4473,7	4474
4769,2	—	4768,5	4769	4464,4	—	4464,6	4465
4764,8	—	4764,1	4764	4463,2	—	4463,0	4463
4732,0	—	4730,8	4731	4458,7	—	4458,7	4459
4678,3		4677,1	4677	4456,8	—	4456,9	4457
4776,4	4676,7 4675,3	4675,8	4676	4453,1	—	4453,2	4453
				4446,9	—	4446,9	4447
4666,8	—	4666,8	4667	4444,9	—	4445,0	4445
4664,6	—	4664,1	4664	4442,9	—	4442,8	4443
4658,0	—	4657,6	4658	4434,2	—	4434,4	4435
—	4649,6	—	—	4432,0	—	4431,9	4432
4641,3	4642,6 4641,3	4641,2	4641	4428,6	—	4428,4	4429
				4424,3	—	4424,0	4424
4635,1	—	4635,0	4635	4422,4	—	4422,3	4423
4632,3	—	4632,6	4632	4412,7	—	4412,6	4413
4622,0	4622,0 4621,0	4622,1	4622	4409,2	—	4410,3	4409
				4403,6	—	4403,7	4404
4610,6	—	4611,5	4612	4399,2	—	4399,2	4399
4603,3	—	—	4605?	4394,9	—	4394,8	4396
4599,2	—	4597,1	4598	—	4393,0	—	—
4596,3	—	4597,1?	—	4385,0	—	—	—
4590,0	—	4591,2	4592	—	4383,6	—	—
4586,0	—	4586,8	4587	4382,8	—	—	—
4579,0	—	4580,1	4579	4376,3	—	4376,3	4376
4577,1	—	4576,8	4576	—	4367,5	—	—
4574,1	—	4574,4	4574	4362,5	—	4362,6	4363
4571,7	—	4571,7	—	—	4349,1	—	—
4570,7	—	—	—	4341,5	—	4942,2	4342
4560,9	—	4561,0	4561	—	4337,4	—	—
4559,2	—	4558,2	4559	4334,0	—	4335,5?	4335?
4545,0	—	4544,3	4544	4288,6	—	4288,3	4288
4541,1	—	4540,9	4541	4277,8	—	—	—
—	4534,3	—	—	4261,0	—	4260,3	—
4530,0	—	4529,3	4530	4257,3	—	—	—
4528,3	—	4528,3	4528	4251,7	—	4251,7	—
—	4415,0	—	—	4224,3	—	4223,5	4224
4513,0	—	4512,8	4513	4213,5	—	—	—
4497,5	—	4496,2	4497	4211,3	—	—	—
4489,0	—	4488,8	4489	4208,2	—	—	—

Hagenbach angegeben. Wie eingangs erwähnt, erstreckte sich die Untersuchung nach kürzeren Wellen bis 3900 Å.-E. Aber da in dem kurzwelligen Gebiet die Dispersion mit Gitter und 60°-Prisma nicht ausreichend erschien, um genauere Messungen angesichts der mangelnden Definition der Linien zu machen, so sei von der Wiedergabe abgesehen. (Das Compoundprisma war in diesem Gebiet wegen zu großer Absorption nicht mehr verwendbar.) Es läßt sich aber sicher sagen, daß der Charakter des Linienspektrums: abwechselnd scharfe und verschwommene Linien mit zahlreichen Komponenten, ihre Beeinflußbarkeit usw. ein ganz analoges Verhalten zeigte, und auch Untersuchungen im Ultraviolett dürften Ähnliches ergeben.

Die Tabelle enthält nebeneinandergestellt die Wellenlängen der Jodlinien, wie sie nach den bisherigen Angaben wahrscheinlich den hier gemessenen entsprechen. Von geschätzten Intensitätsangaben habe ich abgesehen, zumal die meisten Linien in ihrem wirklichen Intensitätsverhältnis (samt den Änderungen durch Magnetfeld und Edelgase) am besten aus den wiedergegebenen Registrierkurven abgelesen werden können, in denen die wichtigsten Linien mit Wellenlängenangaben versehen sind. Ebenso sind die Unterschiede in der Schärfe der einzelnen Linien und Gruppen in den Registrierkurven zum Ausdruck gebracht.

Zusammenfassung.

1. Bogen und Funkenlinien des Jodatoms zeigen ein ganz verschiedenes Verhalten im Magnetfeld: Erstere sind und bleiben ziemlich scharf, ändern aber ihre relative Intensität zueinander, während letztere großenteils stark verbreitert und von Komponenten begleitet erscheinen und unter der Wirkung des Magnetfeldes noch wesentlich unschärfer und besonders nach längeren Wellen hin verbreitert werden.

2. Im Spektrum des neutralen und einfach ionisierten Atoms treten beim Anlegen eines Magnetfeldes neue Linien auf, die sich ohne Magnetfeld im kondensierten Funken teilweise wiederfinden, aber zerlegt und von Komponenten begleitet werden. Ein Zeemaneffekt war nicht bemerkbar.

3. Die Linienunschärfe im Spektrum des kondensierten Funkens hängt stark vom Joddampfdruck ab und nur bei ganz niedrigen Drucken ist die Schärfe einigermaßen ausreichend, um genaue Untersuchungen an ihnen vornehmen zu können. Da diese Unschärfe mit dem molekularen Starkeffekt zusammenhängen konnte, wurden Zusatzgase benutzt.

4. Die Mischung von reinem Joddampf mit Gasen: Argon, Helium—Neon, Luft, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff ergab, daß dadurch die Intensität des Jodspektrums um so stärker unterdrückt wurde, je höher das Molekulargewicht und die chemische Affinität des Zusatzgases war. Geringste Intensitätsminderung war beim Zusatz von Helium—Neon vorhanden.

5. Beim Zusatz von Helium-Neonmischung bestimmten Partialdruckes kann man verschiedene der verwaschenen unscharfen Linien in getrennte Komponenten zerlegen. Außerdem treten einzelne intensive Jodlinien neu auf, die ohne Zusatz unter gleichen Bedingungen nicht erhalten werden, was auf indirekte Energieübertragung durch Stöße zweiter Art zu erklären versucht wird.

Der Helmholtzgesellschaft möchte ich auch an dieser Stelle danken für die Beschaffung des zur Registrierung verwendeten kurzschwingenden Galvanometers nach Dr. Moll und der Linde-A.-G., besonders Herrn Dr. Pollitzer für die freundliche Überlassung der Edelgase.

Aachen, Phys. Institut der Techn. Hochschule, Mai 1925.

Stationäre Elektronenbahnen und die Methode der Eigenfunktionen.

Von **Kornel Lanczos** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 20. Mai 1925.)

Die Methode der Entwicklung nach Eigenfunktionen ermöglicht es, über die Stationarität periodischer Elektronenbewegungen und den Charakter der Quantenbedingungen eine ganz bestimmte, wesentlich neue Auffassung zu bilden. Auf die von der klassischen Theorie offengelassenen Fragen: „Wie sind periodische Elektronenumläufe ohne Energieausstrahlung möglich?“ und: „Warum sind sie nur unter ganz bestimmten Bedingungen möglich?“ — wird eine konkrete Antwort gefunden.

Verfasser hat in einer vor kurzem erschienenen Arbeit[1]) darauf hingewiesen, daß die Behandlung der Schwingungsgleichung sowohl für das skalare, wie auch für das vektorielle Potential nach einem vom üblichen wesentlich verschiedenen Gesichtspunkt zu erfolgen hat, wenn wir den Raum nicht als unendlich ausgedehnt voraussetzen, sondern ihm eine geschlossene sphärische Struktur zuschreiben. Der räumlich geschlossene Äther bringt ein unendliches System orthogonaler „Eigenfunktionen“ und „Eigenvektoren“ mit sich, nach denen sowohl die materielle Anregung, wie auch das den Zustand des Äthers charakterisierende Vierervektorpotential entwickelt werden kann, soweit ihre räumlichen Verteilungen in Frage stehen. Indem dann die Koeffizienten der Entwicklung als reine Funktionen der Zeit betrachtet werden, kommt auf diesem Wege die Darstellung einer beliebigen räumlichen und zeitlichen Abhängigkeit zustande.

Aus der Differentialgleichung, welche das Vierervektorpotential mit dem Stromvektor verknüpft, folgt, daß zwischen den korrespondierenden Eigenfunktionen der Ätherregung und der materiellen Anregung derselbe Zusammenhang besteht, wie zwischen der Elongation eines elastisch gebundenen, eindimensional beweglichen Massenpunktes und einer auf ihn wirkenden äußeren Kraft von gegebener zeitlicher Abhängigkeit. Da das Gesamtsystem der Eigenfunktionen (und Eigenvektoren) gewissermaßen wie ein starres Gerüst von der metrischen Beschaffenheit des Raumes a priori mit sich gebracht wird und es zur Charakterisierung des Feldes nur auf die Amplituden in ihrer zeitlichen Abhängigkeit ankommt, dürfen wir billigerweise vom Äther wie von einem System unendlich vieler linearer Oszillatoren reden, während das felderzeugende Elektron ein

[1]) Siehe ZS. f. Phys. **32**, 135, 1925. Im folgenden als l. c. zitiert.

System von Kräften repräsentiert, das diese Oszillatoren zu Schwingungen anregt.

Die Wirkungsweise der einzelnen, untereinander als gänzlich unabhängig zu betrachtenden Eigenfunktionen unterscheidet sich in drei Punkten wesentlich von den klassischen Vorstellungen. 1. Es wird durch einen Impuls der Äther momentan in seiner ganzen Mächtigkeit gleichzeitig zum Schwingen angeregt, was den üblichen Nahewirkungsvorstellungen widerspricht. 2. Der Äther schwingt nicht in fortschreitenden, sondern in stehenden Wellen, was den üblichen Grenzbedingungen widerspricht. 3. Der durch einen Impuls angeregte Äther schwingt zeitlich unbegrenzt mit ungeschwächter Amplitude [1]) weiter, was der üblichen Vorstellung von der Erhaltung der Energie widerspricht.

Alle diese Gegensätze haben einen gemeinsamen Grund: in einem räumlich geschlossenen Äther kann von einer „Ausstrahlung" im eigentlichen Sinne keine Rede sein, es muß der Äther immer in seiner Gesamtheit, als abgeschlossenes Ganzes in Betracht gezogen werden. Wir haben in unseren früheren Entwicklungen gezeigt, wie trotzdem, infolge Interferenz einer großen Anzahl von Eigenfunktionen, eine Dämpfung und zeitliche Begrenzung der Wellen zustande kommt und eine in den Raum hinauseilende Kugelwelle gewissermaßen „vorgetäuscht" wird: — „vorgetäuscht" in dem Sinne, als eigentlich nicht dieser Welle die primäre Bedeutung zukommt, sondern den stehenden Eigenschwingungen, aus deren Zusammenwirkung sie hervorgeht. Darüber hinausgehend ergab die Analyse, daß im allgemeinen in der Umgebung des leuchtenden Punktes auch noch eine abgebrochene konvergierende, nach dem Mittelpunkt zu sich zusammenziehende Welle aufzufinden sein muß, obwohl letztere unter geeigneten Bedingungen auch ganz in Wegfall kommen kann.

Wir wollen nun die allgemeine Methode auf einen wichtigen Spezialfall anwenden, nämlich das Feld untersuchen, welches durch die periodischen Umläufe eines Elektrons um den positiven Kern hervorgerufen wird: — Bewegungen, wie sie nach der Bohrschen Theorie im Innern des Atoms notwendigerweise angenommen werden müssen. Wir kommen dabei zu überaus interessanten Resultaten in bezug auf die Bedingungen der Stationarität solcher Bewegungszustände.

---

[1]) Eine außerordentlich geringe, praktisch zu vernachlässigende, aber prinzipiell zum Verständnis des Kausalitätsprinzips sehr wichtige Dämpfung der Wellen kommt durch eine zeitliche Expansion des Weltkrümmungsradius zustande, wie ich das an anderer Stelle näher ausführen möchte.

Vorerst müssen wir uns aber über die allgemeine Form der in Frage kommenden Eigenfunktionen etwas näher orientieren. Für das skalare Potential kann das Bildungsgesetz dieser Funktionen mit Leichtigkeit übersehen werden. Wir wählen ein Polarkoordinatensystem mit dem Radiusvektor r, der Poldistanz ϑ und dem Azimutwinkel φ. Die kugelsymmetrischen Lösungen unseres Problems, die also nur vom Radiusvektor r abhängen, haben wir bereits in unserer früheren Abhandlung angegeben. Es waren dies die Funktionen:

$$Q_\nu(r) = \frac{\sin(\nu+1)r}{\sin r}, \tag{1}$$

wo ν eine ganze Zahl bedeuten soll[1]). Die Längen sind dabei in natürlichen Einheiten gemessen, also so, daß der Krümmungsradius der Welt als Längeneinheit gewählt wird. Setzen wir $\cos r = x$, so sind die Funktionen (1) offenbar ganze Polynome ν-ten Grades von x. Wir bilden jetzt durch Differentiation die „zugeordneten Funktionen“:

$$Q_{\nu,\mu}(x) = \frac{d^\mu Q_\nu(x)}{dx^\mu}\sqrt{1-x^2}^\mu. \tag{2}$$

Es muß dabei natürlich $\mu \leqq \nu$ bleiben. Schreiben wir nun das Produkt hin:

$$Q_{\nu,\mu}(\cos r)\, Y_\mu(\vartheta, \varphi), \tag{3}$$

wo die $Y_\mu(\vartheta, \varphi)$ die Laplaceschen Kugelfunktionen bezeichnen sollen, so kann man leicht zeigen, daß wir in diesem Ausdruck eine Eigenfunktion unseres Problems vor uns haben, nämlich eine Eigenlösung der Gleichung:

$$\Delta\varphi + \nu(\nu+2)\varphi = 0. \tag{4}$$

Die Laplaceschen Kugelfunktionen lassen ihrerseits wieder eine Spaltung in ϑ und φ vornehmen, da sie aus Funktionen folgender Form zusammengebaut werden können:

$$P_{\mu,k}(\cos\vartheta)\, e^{\pm ik\varphi}, \tag{5}$$

wo $P_{\mu,k}(\cos\vartheta)$ die „zugeordneten Legendreschen Kugelfunktionen“ bedeuten[2]).

Bilden wir jetzt die Gesamtheit aller Funktionen von der Form:

$$Q_{\nu,\mu}(\cos r)\, P_{\mu,k}(\cos\vartheta) \begin{cases}\cos k\varphi \\ \sin k\varphi\end{cases} \qquad (0 \leqq k \leqq \mu \leqq \nu), \tag{6}$$

---

[1]) l. c., Gleichung (8), S. 139. Wir haben das ν unserer früheren Arbeit durch $\nu+1$ ersetzt, damit die Funktionen $Q_\nu(r)$ Polynome ν-ten Grades von $\cos r$ werden.

[2]) Siehe z. B. Madelung, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, S. 34. Berlin, Springer, 1922. Courant, Hilbert, Methoden der mathematischen Physik I, S. 421. Berlin, Springer, 1924.

wobei die ganzen Zahlen k und μ zwischen den angegebenen Grenzen variieren, während ν die Reihe aller positiven ganzen Zahlen (einschließlich 0) durchläuft, so erhalten wir ein vollständiges System orthogonaler Eigenfunktionen, nach denen die Entwicklung vorgenommen werden kann.

Von ganz besonderer Wichtigkeit ist für uns die Abhängigkeit vom Azimut φ. Wir sehen, daß diese Abhängigkeit von einfachster Bauart ist, da jede Eigenfunktion diese Koordinate nur in der Form $e^{\pm ik\varphi}$ enthält, wenn wir die komplexe Schreibweise in Anwendung bringen. Der Grund zu gerade dieser Abhängigkeit ist darin zu suchen, daß das Linienelement des sphärischen Raumes, ausgedrückt in Polarkoordinaten:

$$ds^2 = dr^2 + \sin^2 r\,(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\varphi^2),$$

was seine metrischen Komponenten und somit auch, was die Christoffelschen Klammerausdrücke anbelangt, den Winkel φ explizite nicht enthält.

Diese Eigenschaft der g_{ik} läßt sich nun auch für das vektorielle Feld nutzbar machen. Das zur Entwicklung erforderliche System von Eigenvektoren ist hier mathematisch noch nicht bearbeitet. Wir können aber leicht einsehen, daß es (infolge der besagten Unabhängigkeit des Maßtensors von φ) möglich ist, Lösungen von folgender Beschaffenheit zu finden:

$$e^{\pm ik\varphi} F_j(r, \vartheta), \tag{7}$$

d. h. daß der Winkel φ nur in der Kombination $e^{ik\varphi}$ oder $e^{-ik\varphi}$ als gemeinsamer Faktor in allen drei Komponenten auftritt. Wir werden annehmen dürfen, daß ein vollständiges System von Eigenvektoren aufgebaut werden kann, von der Beschaffenheit, daß in jedem Vektor der Faktor $e^{\pm ik\varphi}$ von allen Komponenten abspaltbar ist, so daß dann ein Vektor übrigbleibt, der nur noch von r und ϑ abhängt. k muß notwendigerweise eine ganze Zahl sein, weil eine Periodizität in 2π bestehen muß.

Wir denken uns also ein vollständiges System orthogonaler unabhängiger Eigenfunktionen vorgelegt und wollen diese ganz allgemein mit $U^{(n)}(r, \vartheta, \varphi)$ bezeichnen. Es soll hier der Laufindex n sämtliche Eigenfunktionen durchnumerieren, so daß ein bestimmter Eigenwert $\lambda_n = \nu(\nu+2)$ so oft gezählt wird, wieviel unabhängige orthogonale Eigenfunktionen ihm angehören. Die zum Vektorpotential gehörenden „Eigenvektoren" seien ganz analog mit $V_j^{(n)}(r, \vartheta, \varphi)$ bezeichnet. Der Index j bezieht sich dabei auf die Vektorkomponenten.

Es sollen Ladungsdichte und Stromdichte des Feldes in jedem Zeitmoment t nach den Eigenfunktionen entwickelt sein. Unter Ladungs-

dichte ϱ und Stromdichte P_j verstehen wir dabei Größen, die mit dem Viererpotential folgendermaßen zusammenhängen:

$$\Delta \psi - \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -\varrho, \tag{8}$$

$$\Delta \Phi_j - \frac{\partial^2 \Phi_j}{\partial t^2} = -P_j. \tag{8 a}$$

Es ist dabei Φ_j als Bezeichnung für das vektorielle Potential, ψ für das skalare Potential gewählt [1]).

Wir setzen also folgende Reihen an:

$$\varrho\ (r, \vartheta, \varphi, t) = \sum_{(n)} \alpha_n\ (t)\ U^{(n)}(r, \vartheta, \varphi), \tag{9}$$

$$\psi\ (r, \vartheta, \varphi, t) = \sum_{(n)} A_n\ (t)\ U^{(n)}(r, \vartheta, \varphi), \tag{10}$$

$$P_j(r, \vartheta, \varphi, t) = \sum_{(n)} \beta_n\ (t)\ V_j^{(n)}(r, \vartheta, \varphi), \tag{9 a}$$

$$\Phi_j(r, \vartheta, \varphi, t) = \sum_{(n)} B_n\ (t)\ V_j^{(n)}(r, \vartheta, \varphi). \tag{10 a}$$

Zwischen den Koeffizienten α_n und A_n einerseits, β_n und B_n andererseits bestehen dann infolge der Potentialgleichung folgende Zusammenhänge [2]):

$$\ddot{A}_n + \nu_n^2 A_n = \alpha_n(t), \tag{11}$$

$$\ddot{B}_n + \nu_n^2 B_n = \beta_n(t). \tag{11 a}$$

Infolge der Homogenität des sphärischen Raumes dürfen wir den Nullpunkt unseres Polarkoordinatensystems beliebig wählen, ebenso auch seine räumliche Orientierung. Wir wollen das Feld eines im Kreise rotierenden Elektrons untersuchen und verlegen den Mittelpunkt unseres Polarkoordinatensystems, auf das wir das System der Eigenfunktionen beziehen, in den Mittelpunkt der Kreisbahn. Weiterhin stellen wir seine Achse senkrecht zur Kreisbahn und orientieren schließlich den Nullmeridian so, daß er in bezug auf das Elektron eine feste Richtung habe, also etwa durch den Mittelpunkt des Elektrons gehen soll [3]).

---

[1]) Statt ψ hätten wir auch Φ_4 schreiben können. Da aber für unsere Entwicklungen Raum und Zeit eine prinzipiell verschiedene Rolle spielen, ist es hier zweckmäßig, von Skalaren und Vektoren im Sinne der dreidimensionalen Auffassung zu sprechen und die vorrelativistische Terminologie in dieser Beziehung beizubehalten.

[2]) Siehe l. c., Gleichung (6), S. 137.

[3]) Diese Wahl des Koordinatensystems ist von entscheidender Bedeutung für die ganze Behandlung unseres Problems. Alles Weitere folgt nachher fast mit Selbstverständlichkeit.

In bezug auf die Eigenfunktionen dieses Koordinatensystems denken wir uns nun in einem bestimmten Augenblick $t = 0$ sowohl Ladungsdichte, wie Stromdichte des Elektrons in eine Reihe entwickelt. Es sei also zur Zeit $t = 0$:

$$\varrho\ (r, \vartheta, \varphi) = \sum_{(n)} a_n\, U^{(n)}(r, \vartheta, \varphi), \tag{12}$$

$$P_j(r, \vartheta, \varphi) = \sum_{(n)} b_n\, V_j^{(n)}(r, \vartheta, \varphi). \tag{12 a}$$

Die Koeffizienten a_n und b_n sind hier reine Konstanten, die einerseits von der Individualität des Elektrons abhängig sind, andererseits von seiner Lage in bezug auf das Koordinatensystem, also vom Radius der Kreisbahn. Die „spektrale Verteilung" der a_n und b_n auf die einzelnen Eigenfunktionen charakterisiert die vorgegebenen räumlichen Funktionen ϱ und P_j. Jede beliebige räumliche Verteilung der Ladung läßt sich durch eine einzige Kurve wiedergeben, indem man etwa die ganzen Zahlen n als Abszissen aufträgt und die Amplituden a_n als zugehörige Ordinaten. Ebenso wird auch eine beliebige räumliche Verteilung der Stromdichte durch eine einzige spektrale Verteilungskurve der Amplituden b_n charakterisiert.

Was geschieht nun, wenn das Elektron auf einem Kreise mit gleichförmiger Geschwindigkeit herumgeführt wird? In diesem Falle bleibt offenbar die ganze frühere Verteilung der a_n und b_n erhalten, wenn wir nur den Nullmeridian um einen entsprechenden Winkel nachdrehen. Denn der Radiusvektor und die Poldistanz haben sich ja nicht geändert, nur der Azimutwinkel φ dreht sich mit konstanter Geschwindigkeit. Wir brauchen also nur an Stelle von φ die Differenz $\varphi - \varphi_0$ zu setzen, wobei φ_0 mit der Zeit veränderlich ist, und erhalten damit eine Entwicklung, die während der ganzen Bewegung des Elektrons gültig bleibt. Nun sahen wir, daß die einzelnen Eigenfunktionen, was den Winkel φ anbelangt, nur den Ausdruck $e^{\pm ik\varphi}$ als Faktor enthalten. Setzen wir hier $\varphi - \varphi_0$ statt φ, so bedeutet das bloß die Multiplikation mit dem Faktor $e^{\mp ik\varphi_0}$. Wir sehen also, daß die Reihen (9) und (10) während der Rotation des Elektrons folgenden Aufbau zeigen werden:

$$\varrho\ (r, \vartheta, \varphi, t) = \sum_{(n)} a_n\, e^{\pm ik_n \varphi_0(t)}\, U^{(n)}(r, \vartheta, \varphi), \tag{13}$$

$$P_j(r, \vartheta, \varphi, t) = \sum_{(n)} b_n\, e^{\pm ik_n \varphi_0(t)}\, V_j^{(n)}(r, \vartheta, \varphi). \tag{13 a}$$

Damit haben wir aber für die rechten Seiten der Gleichungen (8) und (8 a) eine Entwicklung nach Eigenfunktionen erlangt, wie wir sie zur Be-

stimmung des Viererpotentials im Sinne der allgemeinen Methode gerade erstreben müssen: die räumlich-zeitliche Abhängigkeit wird dargestellt in Form einer Entwicklung nach den räumlichen Eigenfunktionen, deren Koeffizienten als Funktionen der Zeit erscheinen.

Für die Funktionen $\alpha_n(t)$ und $\beta_n(t)$ haben wir also in unserem Falle zu setzen:

$$\alpha_n(t) = a_n e^{\pm i k_n \varphi_0(t)}, \tag{14}$$

$$\beta_n(t) = b_n e^{\pm i k_n \varphi_0(t)}, \tag{14 a}$$

und die Amplituden der Äthererregung bestimmen sich auf Grund folgender Differentialgleichung:

$$\ddot{A}_n + \nu_n^2 A_n = a_n e^{\pm i k_n \varphi_0(t)}, \tag{15}$$

$$\ddot{B}_n + \nu_n^2 B_n = b_n e^{\pm i k_n \varphi_0(t)}. \tag{15 a}$$

Zwischen den korrespondierenden Amplituden der Äthererregung und der materiellen Anregung besteht somit derselben Zusammenhang, wie zwischen der Elongation eines linearen Oszillators und einer auf ihn wirkenden periodischen äußeren Kraft. Rotiert das Elektron mit gleichförmiger Geschwindigkeit, so ist einfach:

$$\varphi_0 = \omega t, \tag{16}$$

und die erregende Kraft hat einen rein sinusförmigen Charakter.

Es wird also der Äther durch die Anregung von seiten des rotierenden Elektrons offenbar in erzwungene Schwingungen versetzt. Die Lösung der Gleichung (15) lautet ja bei gleichmäßiger Rotation:

$$A_n = \frac{a_n}{\nu_n^2 - k_n^2 \omega^2} e^{\pm i k_n \omega t}. \tag{17}$$

Hinzutreten kann eine beliebige Lösung der homogenen Gleichung — also eine Eigenschwingung —, von der wir aber vorerst absehen wollen.

Da die Schwingungen des Äthers dauernd mit konstanter Amplitude erfolgen, sehen wir, daß eine dauernde Übertragung von Energie an den Äther, wie ein solcher beim unendlichen Raum infolge der Ausstrahlung bedingt wird, hier nicht stattfindet. Der Äther schwingt als Ganzes in stehenden Schwingungen und die Gesamtenergie des Feldes bleibt konstant, oder kann höchstens um einen konstanten Mittelwert herum pulsieren.

In der Tat können wir das leicht auch im einzelnen zeigen, da die Methode der Eigenfunktionen auch in der Beziehung den physikalischen Verhältnissen überaus günstig angepaßt ist, daß sie über die Energieverhältnisse des Gesamtfeldes einen äußerst einfachen Überblick gestattet. Es beruht dies auf der Orthogonalitätseigenschaft der Eigenfunktionen,

die infolge dieses Umstandes auch energetisch voneinander unabhängig werden.

Wenn es sich nämlich darum handelt, ein Feldintegral zu berechnen, bei dem die Produkte zweier Funktionen unter dem Integralzeichen stehen, so ist es außerordentlich einfach, die Integration explizite auszuführen, falls beide Funktionen nach Eigenfunktionen entwickelt vorliegen. Bei der Berechnung der elektrischen Feldenergie tritt z. B. folgendes Integral auf:

$$\int \psi \varrho \, dv. \tag{18}$$

Setzen wir hier für ϱ und ψ die Reihen (9) und (10) ein und nehmen an, daß sämtliche Eigenfunktionen untereinander orthogonal und in sich normiert sind, so ergibt sich für (18) die einfache Beziehung:

$$\int \psi \varrho \, dv = \sum_{(n)} A_n(t)\, \alpha_n(t). \tag{19}$$

Ebenso gilt für den vektoriellen Fall:

$$\int \boldsymbol{\Phi}_j \boldsymbol{P}^j \, dv = \sum_{(n)} B_n(t)\, \boldsymbol{\beta}_n(t). \tag{19 a}$$

Nehmen wir die Differenz dieser beiden Integrale, so erhalten wir das „kinetische Potential" oder die „Lagrangesche Funktion" des Feldes[1]):

$$L = \int (\mathfrak{E}^2 - \mathfrak{H}^2)\, dv = \sum_{(n)} (A_n \alpha_n - B_n \beta_n), \tag{20}$$

wenn $\mathfrak{E}$ die elektrische, $\mathfrak{H}$ die magnetische Feldstärke bedeutet. Andererseits gilt für das Feldintegral der elektrischen Feldstärke allein folgende Beziehung[2]):

$$\begin{aligned} \int \mathfrak{E}^2 \, dv &= \int \psi \varrho \, dv + \int \frac{\partial \boldsymbol{\Phi}_j}{\partial t} \frac{\partial \boldsymbol{\Phi}^j}{\partial t} \, dv - \int \psi \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \, dv \\ &= \sum_{(n)} (A_n \alpha_n + \dot{B}_n^2 - A_n \ddot{A}_n). \end{aligned} \tag{21}$$

Aus den beiden letzten Gleichungen kann dann mit Leichtigkeit auch die Gesamtenergie des Feldes:

$$W = \int (\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2)\, dv \tag{22}$$

hingeschrieben werden.

Nun ist in unserem Falle, wo es sich um erzwungene Schwingungen handelt, zu setzen:

$$A_n(t) = \frac{\alpha_n(t)}{\nu_n^2 - k_n^2 \omega^2}. \tag{23}$$

---

[1]) Siehe Abraham, Theorie der Elektrizität II (Leipzig, Teubner, 1908), S. 145.

[2]) Abraham, l. c., S. 146, Gleichung (98 d).

Es werden also in allen in Frage kommenden Feldintegralen lauter Glieder von der Beschaffenheit:

$$\frac{[\alpha_n(t)]^2}{\nu_n^2 - k_n^2\omega^2} \tag{24}$$

auftreten. Dabei dürfen wir aber $\alpha_n(t)$ nicht mehr in der komplexen Form $a_n e^{ik_n\omega t}$ voraussetzen, weil nämlich die Funktionen $e^{ik\varphi}$ und $e^{-ik\varphi}$ nicht zueinander orthogonal sind. Vielmehr müssen wir auf die reellen Funktionen $\cos k\varphi$ und $\sin k\varphi$ zurückgreifen. Tun wir das, so erkennen wir leicht, daß die frühere komplexe Form beibehalten werden kann, wenn nur an Stelle von $\alpha_n^2(t)$ gesetzt wird: $\alpha_n(t)\bar{\alpha}_n(t)$, wo der Strich oben den konjugiert komplexen Wert andeuten soll. Aus diesem Produkt fällt aber offenbar der zeitliche veränderliche Faktor $e^{\pm ik\omega t}$ überhaupt heraus und es bleibt nur das konstante $a_n\bar{a}_n$ übrig. Es liefern also die einzelnen Ätheroszillatoren zu allen Energieausdrücken (18) bis (22) nur Beiträge von der Beschaffenheit:

$$\frac{a_n\bar{a}_n}{\nu_n^2 - k_n^2\omega^2} \tag{25}$$

und die Energie des Feldes ist nicht nur im Durchschnitt, sondern sogar in jedem Augenblick konstant. Es ist jedoch zu bedenken, daß wir bei der Lösung der Differentialgleichung (15) eine partikuläre Lösung in Anwendung gebracht haben. Im allgemeinen überlagert sich der erzwungenen Schwingung noch eine Eigenschwingung, die eine Lösung der homogenen Gleichung darstellt. Durch Hinzukommen dieser Schwingung wird ein periodisch veränderliches Glied in den Ausdruck der Energie hineingebracht. Die Energie ist nicht mehr genau konstant, sondern pulsiert für jeden Oszillator um einen konstanten Mittelwert herum mit konstanter Amplitude. Offenbar dürfen wir auch diesem Zustand noch durchaus den Charakter der Stationarität zuschreiben.

Somit hat es den Anschein, als würde jede beliebige stationäre Rotation des Elektrons einen stationären Zustand des Äthers und eine stationäre Einstellung der Feldenergie bewirken. Es besteht jedoch ein außerordentlich wichtiger Spezialfall der erzwungenen Schwingungen, der zu ganz anderen Verhältnissen Veranlassung gibt. Wir meinen den Fall der Resonanz. Fällt die erzwungene Frequenz mit der Eigenfrequenz des Oszillators zusammen, so wird die stationäre Lösung (17) überhaupt unmöglich, da sie zu einer unendlich großen Amplitude führen würde. Der Oszillator wird zu Schwingungen von immer wachsender Amplitude angeregt: die Äthererregung und zugleich jener Teil der Energie, den die entsprechende Eigenschwingung zur gesamten Feld-

energie liefert, steigt zeitlich ins Unbegrenzte. Damit sind wir zu einem wesentlich neuen Gesichtspunkt gelangt in bezug auf das dauernde Aufrechterhalten von periodischen Bewegungen ohne Energieverbrauch. Das herumlaufende Elektron gibt dem Äther Energie ab nicht durch „Ausstrahlung", sondern durch Resonanz. Soll die Bewegung eine stationäre sein, so muß die Energieabgabe vermieden werden. In stationären Zuständen dürfen offenbar keine Resonanzen auftreten.

Die notwendige und hinreichende Bedingung für die Stationarität einer periodischen Elektronenbewegung besteht darin, daß in der Reihenentwicklung der materiellen Anregung, angesetzt nach Eigenfunktionen aus einem zentralen Koordinatensystem aus, alle diejenigen Koeffizienten zu verschwinden haben, bei denen eine Resonanz zwischen Eigenfrequenz und erzwungener Frequenz auftreten würde.

Wir haben alle Eigenfunktionen durch den Laufindex n nach irgend einem Schema durchnumeriert gedacht. Ihrem Charakter nach hängen aber diese Funktionen von drei Indizes ab: von der „Ätherfrequenz" ν, von μ und von k. Die Eigenfrequenzen des Äthers liegen praktisch so außerordentlich dicht nebeneinander, daß wir ν wie eine kontinuierlich veränderliche Größe behandeln dürfen. Wählen wir jetzt für k irgend einen bestimmten Wert, z. B. $k = 1$. Auch der Index μ soll fixiert sein. Betrachten wir die Koeffizienten $a_{\nu, \mu, k}$ in ihrer Abhängigkeit von der Ätherfrequenz ν. Wir machen die plausible Annahme, daß das „Spektrum" der $a_{\nu, \mu, k}$ durch eine kontinuierliche Kurve wiedergegeben wird. Die Resonanz tritt bei $\nu = \omega$ auf, also wenn die Ätherfrequenz mit der Frequenz der Rotation zusammenfällt. Die Bedingung der Stationarität fordert, daß $a_{\omega, \mu, 1} = 0$ sein muß: an der Stelle $\nu = \omega$ des Spektrums muß eine Absorptionslinie liegen. Diese Absorptionslinie darf natürlich nicht unendlich scharf sein, sonst wäre wohl die Resonanz vermieden, aber die benachbarten Frequenzen würden zu große Energiemengen beanspruchen. Die nötige Breite der Absorptionslinie hängt vom Maß der zur Verfügung stehenden Energie ab.

Betrachten wir jetzt den Wert $k = 2$. Die Resonanzstelle liegt jetzt bei $\nu = 2\omega$, es müssen also alle $a_{2\omega, \mu, 2}$ verschwinden. Die Absorptionslinie liegt jetzt bei dem doppelten Wert der Rotationsfrequenz. Ebenso erhalten wir die dreifache Frequenz als Resonanzstelle für $k = 3$ usw.

Wir haben bis jetzt den Fall untersucht, daß das Elektron mit gleichmäßiger Geschwindigkeit im Kreise rotiert. Jetzt machen wir die

Voraussetzung, daß die Winkelgeschwindigkeit eine ungleichförmige sein soll, aber die Bewegung dennoch periodisch, d. h. nach Ablauf einer bestimmten Zeit soll das Elektron immer in denselben Punkt der Bahn zurückgekehrt sein. Wir können also jetzt nicht mehr $\varphi_0 = \omega t$ setzen. Wohl aber können wir die Funktionen $e^{\pm ik\varphi_0}$ infolge des periodischen Charakters der Bewegung in eine Fouriersche Reihe entwickeln nach der Grundfrequenz ω und deren Oberschwingungen. Wir schreiben also:

$$e^{\pm ik\varphi_0} = \sum_{(m)} \gamma_m^{(k)} e^{\pm im\omega t}, \tag{26}$$

wo m die Reihe der ganzen Zahlen durchläuft. Wir erkennen gegenüber dem früheren Fall einen wesentlichen Unterschied. Die einzelnen Ätheroszillatoren werden jetzt bei einem bestimmten Wert von k nicht mehr durch die eine Frequenz $\nu = k\omega$ allein angeregt, sondern durch eine ganze Reihe von Frequenzen, nämlich durch alle ganzzahligen Vielfachen der Grundfrequenz. Alle diese Glieder versetzen den Äther einzeln in erzwungene Schwingungen, die sich unabhängig voneinander superponieren. Offenbar ergeben sich dadurch auch neue Resonanzfälle. Das Auftreten eines jeden neuen Fourierkoeffizienten in den $\alpha_n(t)$ bedingt jedesmal auch die Möglichkeit einer neuen Resonanz und damit die Notwendigkeit einer neuen Stationaritätsbedingung. Im Falle der gleichmäßigen Kreisbewegung hat zum Wert $k = 1$ z. B. nur die eine Resonanzstelle $\nu = \omega$ gehört. Jetzt treten auch bei allen ganzzahligen Vielfachen: $\nu = m\omega$ Resonanzen auf. Es müssen also nicht nur alle $a_{m,n,1}$ verschwinden, sondern auch alle $a_{m\omega,n,1}$. An Stelle der einen Absorptionslinie im Spektrum der $a_{r,n,1}$ tritt jetzt eine unendliche Folge von äquidistanten Linien. Es ist dabei von Interesse zu beobachten, daß das Gesamtsystem der Resonanzfrequenzen, wenn wir sie losgelöst von k betrachten, gegenüber dem früheren Fall unverändert geblieben ist, denn es sind nach wie vor die ganzzahligen Vielfachen der Rotationsfrequenz. Nur daß jetzt eine bestimmte Resonanzfrequenz $m\omega$ nicht mehr einem bestimmten k-Wert allein zugeordnet ist, sondern sämtlichen k-Werten.

Eine Kreisbewegung mit ungleichförmiger Geschwindigkeit gehört nicht zu den „dynamisch möglichen" Bahnen. Wohl aber sind dies die Keplerellipsen, bei denen die Rotation ebenfalls keine gleichmäßige ist. Der Unterschied gegenüber den Kreisbahnen macht sich darin bemerkbar, daß die a_n, die mit dem Abstand des Elektrons vom Mittelpunkt des Koordinatensystems variabel sind, nun während der Bewegung nicht konstant bleiben. Da aber die Veränderungen des Abstandes ebenfalls

periodisch erfolgen, können wir auch $a_n(r)$ in eine Fouriersche Reihe entwickeln und wir erhalten für $\alpha_n(t) = a_n e^{ik\varphi_0}$ auch hier wieder eine Entwicklung von der Form (26). Dieser Fall ist also nicht wesentlich verschieden von dem soeben behandelten Beispiel der periodischen Kreisbewegung mit ungleichmäßiger Geschwindigkeit.

Wir wollen schließlich untersuchen, was geschieht, wenn das Elektron in einer Bahn herumläuft, deren Perihel mit konstanter Geschwindigkeit präzessiert. In diesem Falle brauchen wir nur ein mitrotierendes Koordinatensystem einzuführen und haben dann denselben Fall vor uns, wie soeben betrachtet. Wir schreiben also:

$$\varphi_0' = \varphi_0 - \omega' t, \tag{27}$$

wenn ω' die Winkelgeschwindigkeit der Präzesion bedeutet. Wir haben dann im Sinne unserer vorangehenden Gleichungen (26) und (27):

$$a_n e^{ik\varphi_0'} = a_n e^{ik(\varphi_0 - \omega' t)} = \sum_{(m)} \gamma_m^{(k)} e^{\pm i m \omega t}, \tag{28}$$

also wird jetzt:

$$\alpha_n(t) = a_n e^{ik\varphi_0} = \sum_{(m)} \gamma_m^{(k)} e^{\pm i(m\omega \pm k\omega')t}. \tag{29}$$

Die Resonanzfrequenzen liegen also jetzt nicht mehr bei den Werten $m\omega$, sondern bei den Werten $m\omega \pm k\omega'$. Die Perihelpräzession bedingt eine Aufspaltung der sich überdeckenden Resonanzfrequenzen. Die zu den verschiedenen k-Werten gehörenden Resonanzlinien fallen nicht mehr übereinander: es kann jeder Linie ein bestimmter k-Wert zugeordnet werden.

Endlich ist auch der Fall ganz analog zu behandeln, wenn die ganze Bahnebene um eine fixe Achse herum mit konstanter Geschwindigkeit präzessiert. Wir drehen vorher die Achse unseres Koordinatensystems in die Präzessionsachse hinein. Die Präzession bewirkt dann wieder dieselbe Beeinflussung des Azimutwinkels φ, wie im Falle der Perihelpräzession. Auch hier kommt durch die Präzession eine Aufspaltung der Resonanzfrequenzen zustande.

Wir wollen darauf hinweisen, daß im Laufe unserer ganzen Untersuchung über die „dynamische Möglichkeit" einer Bahn gar keine Voraussetzungen gemacht wurden. Es kann irgend eine beliebige periodische Bahn vorgegeben sein und wir können a priori, nur auf Grund der Feldgleichungen, über den stationären oder nichtstationären Charakter der Bewegung entscheiden und die Bedingungen der Stationarität angeben. Diese Bedingungen sind von integraler Art. Sie beziehen sich auf die Ladungsverteilung des Elektrons auf seiner Oberfläche, da bekanntlich

die Koeffizienten einer Reihenentwicklung nach Eigenfunktionen durch je eine Integration über das ganze Gebiet zu erhalten sind. Was z. B. die Entwicklung der Ladungsdichte ϱ anbelangt, so bekommen wir die Koeffizienten a_n durch folgende über das ganze Elektron erstreckten Integrale:

$$a_n = \int \varrho U^{(n)} df, \tag{30}$$

wobei df das Flächenelement bedeutet, falls eine flächenhafte Verteilung der Ladung vorausgesetzt wird. Analog haben wir im vektoriellen Felde für die entsprechenden Koeffizienten der Entwicklung:

$$b_n = \int P^j V_j^{(n)} df. \tag{30a}$$

Es ist für unsere Auffassung ganz wesentlich, daß dem Elektron eine räumliche Ausdehnung zugeschrieben werden muß. Bei punktförmigen Singularitäten, die unendlich große Feldstärken und auch eine unendlich große Feldenergie mit sich bringen, verliert die ganze Methode der Eigenfunktionen ihre Brauchbarkeit. Wohl aber kann das Elektron eine flächenhafte Singularität darstellen, etwa im Sinne einer flächenhaft verteilten Ladung (Diskontinuität in den Differentialquotienten). Die Ladungsverteilung des Elektrons — eine für die klassische Theorie ganz unwesentliche Frage, da das Elektron in bezug auf die Ausstrahlung praktisch wie eine Punktladung wirkt — wird für uns von ausschlaggebender Bedeutung. Wir müssen diese Ladungsverteilung als ein „dynamisches Problem" auffassen, indem wir das Walten eines Hamiltonschen Prinzips voraussetzen, durch welches eine bestimmte Ladungsverteilung als Funktion des äußeren und eigenen Feldes ebenso bedingt wird, wie es z. B. in der Elektrostatik möglich ist, die Verteilung der Ladung auf der Oberfläche eines Leiters aus einem Variationsprinzip abzuleiten. Die Maxwell-Lorentzsche Kraft, die vom äußeren Feld auf das Elektron als Ganzes ausgeübt wird, ist nur eine ganz summarische Folge der Wirkung eines viel allgemeineren und viel abstrakter zu fassenden Hamiltonschen Prinzips, das in seiner vollen Entfaltung das Elektron in seiner Individualität festlegt, während die Lorentzsche Kraft nur gewissermaßen die Bewegung des Schwerpunktes bestimmt.

Auf Grund unserer bisherigen Resultate können wir über das Wesen der Quantenbedingungen folgendes allgemeine Bild entwerfen. Von allen Bahnen, die im Sinne der Lorentzschen Kraft dynamisch möglich wären, gibt es nur ganz bestimmte, bei denen Ladung und Stromdichte eine solche Verteilung haben, daß sie mit den Stationaritätsbedingungen in Einklang stehen. Nur auf solchen Bahnen sind dauernde Umläufe

möglich, da hier eine Übergabe von Energie an den Äther nicht stattfindet. In allen anderen Lagen strahlt das Elektron, wohl nicht im klassischen Sinne durch Austreten von Energie in den Raum, sondern dadurch, daß infolge Resonanz die erzwungenen Ätherschwingungen an Amplitude dauernd zunehmen. Infolge der Rückwirkung dieser Strahlung auf das Elektron tritt eine neue Kraft von nichtkonservativem Charakter zur Lorentzschen Kraft hinzu und als Wirkung dieser Kraft haben wir es zu betrachten, wenn das Elektron immer wieder in die stationären Bahnen hineingeworfen wird.

Auf Grund dieser Auffassung scheint also die Lösung des Quantenproblems auf die Kenntnis eines allgemeinen, vorerst noch weitaus im Dunkeln liegenden[1]) Hamiltonschen Prinzips und dessen Verknüpfung mit den Eigenfunktionen zurückzugehen. Andererseits ist es nicht als ausgeschlossen zu erachten, durch näheres Verfolgen der weitgreifenden „Methode der Eigenfunktionen" selbst ohne explizite Benutzung eines Hamiltonschen Prinzips auf noch weitere Einzelheiten neues Licht zu werfen.

Wir wollen zum Schluß noch den verschiedenen Charakter der Ätherschwingungen hervorheben, der einerseits bei den stationären Elektronenbewegungen, andererseits bei den Übergängen des Elektrons von einer Bahn in die andere zu beobachten ist. Im ersten Falle fanden wir, daß der Äther erzwungene Schwingungen mit konstanter Amplitude ausführt — die Stationaritätsbedingungen sorgen dafür, daß Resonanzen und ein dadurch bewirktes dauerndes Aufschaukeln der Amplituden nicht zustande kommt. Über die physikalische Bedeutung dieser Strahlung läßt sich vorläufig nichts aussagen. Es ist jedoch von Interesse, zu bemerken, daß auch in den neueren Arbeiten von Bohr[2]) das Vorhandensein einer dauernden Ätherstrahlung aus physikalischen Gründen vermutet wird. Springt nun das Elektron von einer stationären Bahn in die andere, so haben wir es für alle Eigenfunktionen mit dem Falle zu tun, als würde an einem Oszillator, auf den eine periodische äußere Kraft wirkt, diese Kraft plötzlich mit veränderter Amplitude und veränderter Frequenz angreifen. Wir können dann die den neuen Bedingungen angepaßte partikuläre Lösung (17) in Anwendung bringen, doch ist es

---

[1]) Verfasser glaubt allerdings, daß hier das Wirkungsprinzip der allgemeinen Relativitätstheorie als Weg zur weiteren Entwicklung einzugreifen hat; vgl. die vor kurzem erschienene Abhandlung des Verfassers: Zum Wirkungsprinzip der allgemeinen Relativitätstheorie, ZS. f. Phys. **32**, 163, 1925.

[2]) Siehe Bohr, Kramers, Slater, ZS. f. Phys. **24**, 69, 1924.

offenbar nicht möglich, daß die alte Lösung sprungweise in die neue übergehen soll. Vielmehr müssen wir eine Lösung der homogenen Gleichung hinzufügen, also eine „freie" Schwingung des Äthers, deren Amplitude und Phase so zu wählen ist, daß der Sprung in der Elongation und in der Geschwindigkeit ausgeglichen wird. Diese freien Schwingungen des Äthers sind es, die für die Lichtemission bei den Quantenübergängen verantwortlich zu machen sind[1]). Hier setzt diejenige Analyse ein, die wir in unserer vorhergehenden Arbeit durchgeführt haben[2]). Wir sahen, daß die freien Schwingungen, die an und für sich stehende Wellen repräsentieren, in eine konvergierende und eine divergierende Welle zerlegt werden können, und daß durch Interferenz einer großen Anzahl von benachbarten Eigenschwingungen letzten Endes eine gedämpfte, mit Lichtgeschwindigkeit in den Raum hinauseilende monochromatische Welle erzeugt wird. Bei den erzwungenen Schwingungen kann eine ähnliche Zusammensetzung nicht durchgeführt werden, obwohl auch bei diesen (ebenfalls stehenden) Schwingungen einzeln für sich eine Zerlegung in je eine konvergierende und eine divergierende Welle möglich ist. Es besteht nämlich gegenüber den freien Schwingungen der wesentliche Unterschied, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der erzwungenen Wellen keine einheitliche ist: es tritt eine Dispersion des Spektrums auf. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit wird durch das Verhältnis der erzwungenen Frequenz zur Eigenfrequenz bestimmt und dieselbe ist kleiner oder größer als die Lichtgeschwindigkeit, je nachdem ob die erzwungene Frequenz unter der Eigenfrequenz bleibt oder diese übertrifft. Es sind praktisch beliebig kleine und beliebig große Geschwindigkeiten möglich.

Zusammenfassung. Die Metrik des geschlossenen Raumes bringt ein unendliches System von Eigenfunktionen und Eigenvektoren mit sich, nach denen ein beliebiges skalares bzw. vektorielles Feld in jedem Zeitmoment entwickelt werden kann. Die Koeffizienten der Entwicklung sind als reine Funktionen der Zeit zu betrachten. Auf diese Weise wird der Äther durch zwei unendliche Reihen von linearen Oszillatoren ersetzt (eine Reihe für das skalare und eine für das vektorielle Feld), die in

---

[1]) Es ist aber zu bemerken, daß die scharf monochromatische Beschaffenheit der Emissionswelle darauf hinzudeuten scheint, daß der Übergang von einem stationären Zustand in den anderen nicht momentan erfolgt, sondern mit einer Impulsanregung des Äthers verbunden ist, wobei das Herausheben einer bestimmten Frequenz auf ein Aufschaukeln durch Resonanz zurückzuführen sein dürfte.

[2]) l. c., S. 141—144.

ihren Frequenzen sehr dicht aufeinanderfolgen. Im entsprechenden Sinne repräsentiert das felderzeugende Elektron eine doppelte Reihe von Einzelkräften, die je einen korrespondierenden Ätheroszillator zum Schwingen anregen. Bei periodischen Umläufen des Elektrons sind die anregenden Kräfte periodischer Art und der Äther wird in erzwungene Schwingungen versetzt. Eine dauernde Zunahme der Feldenergie findet dabei nicht statt, solange Eigenfrequenz und erzwungene Frequenz verschieden sind. Bei denjenigen Oszillatoren aber, wo Resonanz auftritt, kommt ein ständig zunehmendes Aufschaukeln der Amplituden der Äthererregung zustande und der von diesen beigesteuerte Anteil der Feldenergie ist im ständigen Zunehmen begriffen. An Stelle der „Ausstrahlung" der klassischen Theorie tritt die „Resonanz". Die Bedingung für das stationäre Aufrechterhalten einer periodischen Elektronenbahn ohne Energieverbrauch ist darin zu suchen, daß diejenigen Einzelkräfte, die den „Resonanzfrequenzen" entsprechen, verschwinden müssen. Im Falle einer streng gleichförmigen Kreisbewegung haben die anregenden Einzelkräfte einen rein sinusförmigen Verlauf und bedingen darum nur je eine Resonanzmöglichkeit. Bei nicht gleichförmigen Bewegungen (Keplerellipse) zerlegen sich die Einzelkräfte in je eine Fouriersche Reihe und durch jeden Fourierkoeffizienten wird die Möglichkeit einer Resonanz und dementsprechend die Notwendigkeit einer neuen Stationaritätsbedingung mit sich gebracht. Die Resonanzfrequenzen sind in beiden Fällen die Grundfrequenz der periodischen Bewegung und deren Oberschwingungen. Durch eine Perihelpräzession wird eine Verschiebung und dadurch zugleich eine Aufspaltung der aufeinanderfallenden Resonanzfrequenzen hervorgerufen. Im gleichen Sinne wirkt die gleichmäßige Präzession der gesamten Bahnebene um eine fixe Achse.

Frankfurt a. M., Mai 1925.

Die Gesetzmäßigkeiten im Resonanzspektrum des Joddampfes und die Bestimmung des Trägheitsmoments.

Von **A. Kratzer** und **Elis. Sudholt** in Münster i. W.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 22. Mai 1925.)

Aus der Termformel der Bandenspektren wird das theoretisch zu erwartende Resonanzspektrum eines Moleküls bestimmt, insbesondere wird die Abhängigkeit der Lage der reemittierten Linien von der Oszillationsquantenzahl besprochen. Die Beobachtungen bei der von der grünen Hg-Linie erregten Jodresonanz erweisen sich mit der theoretischen Formel in Übereinstimmung. Die Berechnung des Trägheitsmoments des Jodmoleküls erweist sich als grundsätzlich möglich, der Zahlenwert ergibt sich mit einer empirischen Unsicherheit von 10 Proz. zu $8{,}6 \cdot 10^{-38}$ g cm².

Das Jodresonanzspektrum hat dadurch ein besonderes Interesse in Anspruch genommen, daß es durch die Arbeiten von W. Lenz[1]) einen eindrucksvollen Beweis für die Heurlinger-Lenzsche Theorie der Bandenspektren lieferte. Trotzdem ist bisher eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten, auf die besonders R. Mecke[2]) hingewiesen hat, theoretisch nicht gedeutet worden. Im folgenden soll der Versuch gemacht werden, diese Gesetze aus der Termformel der Banden abzuleiten und gleichzeitig das Trägheitsmoment des Jodmoleküls zu bestimmen.

§ 1. Die theoretische Formel des Resonanzspektrums. Nach unseren Vorstellungen kommt ein Molekülresonanzspektrum dadurch zustande, daß ein Molekül durch Absorption einer Spektrallinie, der anregenden Linie, in einen genau definierten, gequantelten, angeregten Zustand übergeführt wird. Setzen wir den Energieterm (Energie dividiert durch h) des Moleküls $T(l_i, n, m)$ als Funktion der Elektronenquantenzahlen l_i, der Oszillationsquantenzahl n und der Rotationsquantenzahl m an, so haben diese Quantenzahlen genau definierte Zahlenwerte. Bei der Reemission geht nun das Molekül in irgend einen Zustand über, der durch die Werte der Quantenzahlen sich vom Anfangszustand unterscheidet. Wir wollen im folgenden speziell nur solche Strahlungsvorgänge in Betracht ziehen, bei denen die entsprechenden Elektronenquantenzahlen des Endzustandes identisch sind. Dies hat zur Folge, daß die Änderung

[1]) W. Lenz, Phys. ZS. **21**, 991, 1920; ZS. f. Phys. **25**, 305, 1924.
[2]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **7**, 74, 1921; Ann. d. Phys. **71**, 127, 1923.

der Elektronenkonfiguration für alle betrachteten Frequenzen den gleichen Beitrag liefert, und dieser deshalb als Konstante betrachtet werden kann. Für die Rotationsquantenzahl m besteht die Auswahlregel $\Delta m = 0, \pm 1$, während die Oszillationsquantenzahl n beliebiger Änderungen fähig ist. Die Termformel läßt sich immer in der Form schreiben:

$$t(n, m) = n\nu^0 - n^2 x + f(m), \tag{1}$$

wobei in vielen Fällen sich für die Funktion $f(m)$ der Ansatz bewährt hat:

$$f(m) = b(n)(\sqrt{m^2 - \sigma^2} - \varrho)^2 - \cdot = b(n)\, m^{*2} - \cdots \tag{2}$$

$$b(n) = b^0 - \alpha n + \cdots \tag{2a}$$

Häufig ist dabei $\sigma = 0$.

Nun liefert die Bohrsche Frequenzbedingung für die Resonanzfrequenzen

$$\nu = T(\bar{l}_i \ldots \bar{n}, \bar{m}) - t(\bar{\bar{l}}_i, \ldots n, m)$$

oder, da der Anfangsterm und die Quantenzahlen l_i konstant sind, mit Benutzung von (1) und der Auswahlregel $\Delta m = 0, \pm 1$

$$\nu = C - n\nu^0 + n^2 x - f(\bar{m} + \Delta). \tag{3}$$

Diese Gleichung gibt für festgehaltenes Δ die Verteilung der Linien über das Bandenspektrum. Berücksichtigt man, daß Δ zwei oder drei Werte annehmen kann — welcher der drei Werte 0, + 1, — 1 zugelassen ist, kann nur von Fall zu Fall entschieden werden —, so stellt Gleichung (3) bei festgehaltenem n ein Dublett oder Triplett dar; eine größere Zahl von Linien kommt dann in Frage, wenn von dem festen Anfangsterm aus ein Übergang zu mehreren Komponenten eines mehrfachen Termes möglich ist. Diese auf Lenz zurückgehende Deutung des Spektrums läßt nun eine Reihe von spezielleren Schlüssen zu.

Die sogenannte Fundamentalserie, die die anregende Linie enthält, wird nach Wood und Mecke bei Anregung durch die grüne Hg-Linie wiedergegeben durch:

$$\bar{\nu} = 18\,307{,}5 - 213{,}667\, p + 0{,}592\, p^2 + 0{,}002\,07\, p^3.$$

Die Numerierung ist hier so gewählt, daß die anregende Linie die Laufzahl $p = 0$ bekommt. Das Auftreten der anti-Stokesschen Glieder bis zu $p = -4$ macht es notwendig, die Numerierung beim Übergang von der willkürlichen Laufzahl p zu Quantenzahlen n um mindestens vier zu verschieben, so daß das letzte anti-Stokessche Glied die Quantenzahl $n = 0$ bekommt. Dann geht die numerische Gleichung über in

$$\bar{\nu} = 19171{,}8 - 218{,}304\, n + 0{,}567\, n^2 + 0{,}002\,07\, n^3. \tag{4}$$

Der Vergleich von Gleichung (3) und (4) zeigt, daß mit Berücksichtigung von (2) und (2a)

$$\left.\begin{aligned} \nu^0 &= 218{,}304 + \alpha\, m^{*2}, \\ x &= 0{,}567 + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Nach Mecke sind die aus den Kanten berechneten Werte im Anfangszustand der Absorption, die ebenfalls noch kleine von m^* abhängige Glieder enthalten,

$$\nu^0 = 218{,}43, \qquad x = 0{,}571.$$

Später wird sich noch die Möglichkeit bieten, das Korrekturglied in (5) abzuschätzen, es erweist sich von der Größe 0,1.

Die Gleichung (3) liefert je nach dem Werte von Δ verschiedene Serien der Art (4). Bezeichnen wir denjenigen Wert $\bar{m} + \Delta$, der zur Fundamentallinie gehört, mit m_0, so sind noch zwei andere Werte der Quantenzahl von der Form $m_0 + \delta$ zulässig, wo δ zwei aufeinanderfolgende Werte der Zahlenreihe $-2, -1, 0, 1, 2$ hat. An Stelle von Gleichung (3) kann man dann schreiben:

$$\nu = C - n\,\nu^0 + n^2 x - f(m_0 + \delta). \tag{3a}$$

Bilden wir nun $\bar{\nu} - \nu$, d. h. die Frequenzdifferenz einer Dublett- (Triplett-) Komponentenserie mit der Fundamentalserie, so folgt für diesen Dublettabstand aus Gleichung (3a)

$$\nu - \bar{\nu} = f(m_0) - f(m_0 + \delta). \tag{6}$$

Man überzeugt sich leicht, daß es für nicht zu kleine Werte von m_0, da σ von der Größenordnung 1 ist, in der Differenz (6) erlaubt ist, σ zu vernachlässigen. Dann liefert die Gleichung (6) mit Gleichung (2)

$$\nu - \bar{\nu} = -b(n)(2\,\delta\, m_0 + \delta^2) = b\,s - \alpha\, s\, n, \tag{7}$$

wo

$$-s = 2\,\delta\, m_0 + \delta^2$$

für die betreffende Linie eine feste Größe ist. Es ergibt sich also, daß der Dublettabstand mit wachsendem n linear abnehmen muß. Unsere Gleichung (7) gilt offenbar auch dann noch, wenn der Rotationsterm in ν und $\bar{\nu}$ nicht derselbe ist, so daß statt Gleichung (6) zu schreiben wäre:

$$\nu - \bar{\nu} = f_1(m_0) - f_2(m_0 + \delta). \tag{6a}$$

Solange die Konstante b in beiden Termen praktisch gleich ist, was erfahrungsgemäß immer der Fall ist, folgt daraus Gleichung (7) mit veränderter Bedeutung von s.

Das Jodresonanzspektrum ist dadurch nun noch kompliziert, daß die erregende Quecksilberlinie mehrere Jodbandenlinien überdeckt, die verschiedenen Teilbanden oder Zweigen angehören. Dies hat zur Folge, daß verschiedene Anfangszustände für die Reemission hergestellt werden. Dadurch kommen zu den durch Gleichung (3a) dargestellten Linien noch weitere hinzu, für die die Formel gilt:

$$\nu_i = C_i - n_i \nu^0 + n_i^2 x - f_i(m_0^i). \tag{8}$$

Aus der Tatsache, daß alle diese Linienfolgen praktisch eine Linie gemeinsam haben, die erregende Linie, folgt, daß für bestimmte Werte $\bar{n}_i$ diese Frequenzen gleich sein müssen:

$$\left.\begin{aligned} \nu_i(\bar{n}_i) &= C_i - \bar{n}_i \nu^0 + \bar{n}_i^2 x - f_i(m_0^i) = \nu_k(\bar{n}_k) \\ &= C_k - n_k \nu^0 + n_k^2 x - f_k(m_0^k). \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Führen wir die Bezeichnung ein

$$n_i - \bar{n}_i = p, \tag{10}$$

so ist

$$\left.\begin{aligned} \nu_i(p) &= \nu_i(\bar{n}_i) - p\nu^0 + 2p\bar{n}_i x + p^2 x^2 + \alpha p m_0^{i\,*2} \\ \nu_k(p) &= \nu_k(\bar{n}_k) - p\nu^0 + 2p\bar{n}_k x + p^2 x^2 + \alpha p m_0^{k\,*2}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Die Differenz liefert mit Berücksichtigung der Gleichung (9)

$$\nu_i(p) - \nu_k(p) = 2p x(\bar{n}_i - \bar{n}_k) + p\alpha(m_0^{i\,*2} - m_0^{k\,*2}). \tag{12}$$

In dieser Gleichung sind außer p alle Größen konstant, die Differenz muß linear mit p gehen. In dem Maße, wie $\nu_i(\bar{n}_i)$ mit $\nu_k(\bar{n}_k)$ nicht genau übereinstimmt, kommt noch ein kleines konstantes Glied zu (12) hinzu.

§ 2. Vergleich mit der Erfahrung. Größe des Trägheitsmoments. Für den Abstand der Dublettkomponenten hatte sich Gleichung (7) ergeben, die eine Abnahme des Dublettabstandes proportional mit n verlangt:

$$\Delta\nu = \bar{\nu} - \nu = bs - \alpha s n = d - \eta n. \tag{13}$$

Nach der Fig. 1 [1]) ist diese Forderung der Theorie innerhalb der Meßgenauigkeit erfüllt. Die Dublettabstände werden dargestellt durch:

$$\left.\begin{aligned} \Delta\nu_0 &= 3{,}90 - 0{,}0175\,p, \\ \Delta\nu_1 &= 11{,}70 - 0{,}0386\,p, \\ \Delta\nu_2 &= 16{,}08 - 0{,}0573\,p, \\ \Delta\nu_0' &= 5{,}20 - 0{,}0231\,p. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

[1]) Die Figur entspricht der Fig. 2 von Mecke, ZS. f. Phys. 7, 78, 1921.

Dabei ist allerdings die Genauigkeit der Koeffizienten η von p kaum günstiger als ± 20 Proz. Für die übrigen Abstände reichen die Beobachtungsdaten nicht aus für eine einigermaßen zuverlässige Bestimmung der Neigung. Nach Gleichung (13) wäre zunächst zu verlangen, daß die Beziehung erfüllt ist:

$$\frac{d_i}{d_k} = \frac{\eta_i}{\eta_k}.$$

Genau braucht diese Gleichung von den Zahlenwerten (14) nicht erfüllt zu sein, weil in Gleichung (13) als Variable die Quantenzahl n benutzt ist, dagegen bei den Gleichungen (14) die Laufzahl p, so daß die Größe d durch das konstante Glied in (14) nicht vollständig wiedergegeben wird. Die Abweichung der Zahlenwerte in (14) von dieser Formel ist jedoch

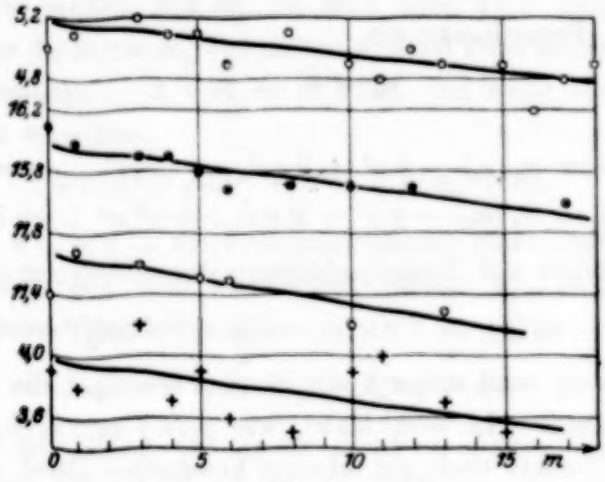


Fig. 1.

größer, als sie aus dieser Unsicherheit zu erwarten wäre, doch sind diese Abweichungen durchaus innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler.

Sowohl nach den theoretischen Erwartungen als auch nach dem empirischen Befund ergibt sich, daß das Resonanzspektrum aus Linien des Absorptionsspektrums besteht. Dieses ist nun von Mecke teilweise ausgemessen worden, und wir können aus diesen Messungen zunächst die Größe α bestimmen. Hat man irgend einen Zweig einer Teilbande, so stellt sich dieser nach Gleichung (1) dar durch

$$\nu(m) = A + F(m + \Delta) - f(m).$$

Aus der Gleichung (2) folgt dann weiter, daß in erster Annäherung $\nu(m)$ eine quadratische Funktion von m wird.

$$\nu(m) = A + 2mB + m^2 C. \qquad (15)$$

Der Koeffizient C wird dabei offenbar nach Gleichung (2)

$$C(n_a n_e) = B(n_a) - b(n_e). \tag{16}$$

Nun ist wichtig, daß in Gleichung (16) der Koeffizient C seinen Zahlenwert nicht ändert, wenn die Numerierung abgeändert wird. C ist also empirisch bestimmbar, ohne daß die richtige Numerierung der Bande bekannt zu sein braucht. Nach Gleichung (16) können wir nun offenbar bilden:

$$\begin{aligned} C(n_i, n_k) - C(n_i, n_k - 1) &= C(n_j, n_k) - C(n_j, n_k - 1) \\ &= b^0 - (n_k - 1)\alpha - (b^0 - n_k\alpha) = \alpha. \end{aligned} \tag{16a}$$

Es genügt demnach, die relative Zuordnung der Teilbanden zu den Oszillationsquantenzahlen bei zwei geeigneten Teilbanden zu kennen, um aus den Frequenzdifferenzen der Linien eines in beiden Banden ausgemessenen Zweiges die Größe α zu bestimmen. Stehen vier Teilbanden zur Verfügung, so ist die Gleichheit der Differenz (16a) ein Kriterium der richtigen Zuordnung. Aus den Beobachtungen von Mecke entnimmt man:

$$\alpha = 0{,}00011 \pm 0{,}000\,005. \tag{17}$$

Nun bietet uns aber Gleichung (13) sofort die Möglichkeit, die Größe b zu bestimmen. Es ist nämlich:

$$s = \frac{\eta}{\alpha} \qquad \text{und} \qquad b = \frac{d}{s} = \frac{d\alpha}{\eta}. \tag{18}$$

Hier sind d und η aus (14), α aus Gleichung (17) bekannt, also b berechenbar. Aus den Zahlenwerten von (17) kommt so:

$$\left.\begin{aligned} &\text{bei } \Delta\nu_1\text{:} \quad b_1 = 3{,}33 \cdot 10^{-2}\,\text{cm}^{-1}, \\ &\text{bei } \Delta\nu_2\text{:} \quad b_2 = 3{,}09 \cdot 10^{-2}\,\text{cm}^{-1}, \\ &\text{bei } \Delta\nu_0\text{:} \quad b = 2{,}45 \cdot 10^{-2}\,\text{cm}^{-1}, \\ &\text{bei } \Delta\nu_0'\text{:} \quad b' = 2{,}48 \cdot 10^{-2}\,\text{cm}^{-1}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Die Ergebnisse der Ausrechnung zeigen, daß sich für die Größe b wenigstens ungefähr dieselben Werte ergeben. Ein Blick auf die Figur lehrt, daß es trotz der inneren Übereinstimmung der beiden letzten Werte zweckmäßig ist, den ersten beiden Werten den Vorzug zu geben. Wir erhalten so als angenäherten Wert für die Größe b beim unangeregten Jodmolekül:

$$b = 3{,}2 \cdot 10^{-2}\,\text{cm} = 3{,}2 \cdot 10^{-2}\,c\,\text{sec}^{-1}. \tag{19a}$$

Aus der Bedeutung von b:

$$b = \frac{h}{8\pi^2 J}\,\text{sec}^{-1},$$

folgt daraus für das Trägheitsmoment des nicht angeregten Jodmoleküls:

$$J = \frac{27{,}63 \cdot 10^{-40}}{3{,}2 \cdot 10^{-2}} = 8{,}63 \cdot 10^{-38}\,\mathrm{g\,cm^2}.$$

Da

$$J = \mu r^2, \qquad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

ist, so kommt für den Atomabstand r

$$r = \sqrt{\frac{2}{M b}} \cdot 4{,}093 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm},$$

wo M das Atomgewicht ist. Mit $M = 127$ und dem Wert von b aus (19a) ergibt sich:

$$r = 2{,}87 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}.$$

Dieser Wert enthält natürlich beträchtliche Ungenauigkeiten, doch werden diese 10 Proz. der angegebenen Zahl nicht überschreiten. Nach Herzfeld berechnet sich aus der Reibung der Gase der Atomabstand zu $2{,}23 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}$[1]). Unser Wert weicht davon nicht so weit ab, daß die beiden Zahlen nicht miteinander verträglich wären.

Es bleibt nun noch die Aufgabe, die Gleichung (12) an der Erfahrung zu prüfen. Nach den Feststellungen von Mecke[2]) gilt für die Differenzen, deren theoretischen Ausdruck wir in Gleichung (12) gebildet haben:

$$\nu_i(p) - \bar{\nu}(p) = \gamma_i p. \tag{20}$$

Unsere theoretische Formel wird also jedenfalls qualitativ durch die Erfahrung bestätigt. Als Zahlenwerte findet Mecke für den Koeffizienten γ die Größen:

$$\left.\begin{aligned} \gamma_1 &= 0{,}66, & \gamma_2 &= 1{,}33, & \gamma_3 &= 1{,}95, \\ \gamma_1' &= 0{,}75, & \gamma_2' &= 1{,}5, & \gamma_3' &= 2{,}2. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Nach Gleichung (12) setzt sich γ aus zwei Bestandteilen zusammen, von denen der erste bis auf einen ganzzahligen Faktor bekannt ist. Nach Gleichung (5) ist

$$\gamma = 1{,}134\,(\bar{n}_i - \bar{n}_0) + \alpha\,(m_0'^{*2} - m_0^{*2}). \tag{22}$$

Der Vergleich mit den Zahlenwerten (21) zeigt, daß die theoretische Formel auch die Größe von γ richtig wiedergibt, wenn man der Differenz $\bar{n}_i - \bar{n}$ die Werte 0, 1, 2 gibt. Mecke legt Wert darauf, daß die Koeffi-

[1]) K. F. Herzfeld, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **19**, 259, 1922. Der von W. Lenz, Phys. ZS. **21**, 991, 1920, angegebene, nur halb so große Wert ist aus unzulässigen Annahmen abgeleitet.

[2]) R. Mecke, Ann. d. Phys. **71**, 127, 1923.

zienten sich ungefähr wie 1 : 2 : 3 verhalten. Theoretisch wäre dies nur zu erwarten, wenn in (22) das zweite Glied vernachlässigt werden dürfte. Der Vergleich von (21) und (22) zeigt aber, daß dies nicht der Fall zu sein scheint. Wir müssen vielmehr vermuten, daß αm_0^{*2} von gleicher Größenordnung ist wie das erste Glied in (22).

Zur Abschätzung dieses Gliedes berechnen wir aus Gleichung (13) mit Benutzung von (7) zunächst

$$-s = 2\delta m_0 + \delta^2 = \frac{-d}{b}. \tag{23}$$

Die Größe δ ist dann, wenn die beiden Dublettlinien, wie in (7) zunächst angenommen war, zu Zweigen gehören, die sich nur durch die Größe des Quantensprunges Δm unterscheiden, dem Betrag nach 1 oder 2. Im allgemeinen Falle [vgl. Gleichung (6)] ist

$$m_0^1 = m_0 - \varrho_1, \qquad m_0^2 = m_0 - \varrho_2,$$

so daß in (7) an die Stelle von δ ein Koeffizient δ' tritt, der sich bestimmt zu

$$\delta' = \delta - \varrho_2 + \varrho_1.$$

Da ϱ_2 und ϱ_1 nach den Erfahrungen bei anderen Banden zwischen 0 und ± 1 zu liegen pflegen, so kann also $+\delta'$ von 0 bis ± 4 variieren.

Nehmen wir nun in (22) an, daß $\bar{n}_i - \bar{n}_k = 0$ ist, so liefern die Zahlenwerte (21) für γ/α:

$$\frac{\gamma_1}{\alpha} = 0{,}6 \cdot 10^4, \qquad \frac{\gamma_2}{\alpha} = 1{,}21 \cdot 10^4, \qquad \frac{\gamma_3}{\alpha} = 1{,}77 \cdot 10^4. \tag{24}$$

Die entsprechenden Werte von s^2 sind nach (14), (19a) und (23)

$$s_0^2 = 1{,}5 \cdot 10^4, \quad s_1^2 = 13{,}3 \cdot 10^4, \quad s_2^2 = 25{,}2 \cdot 10^4, \quad s_3^2 = 35{,}3 \cdot 10^4$$

und

$$s_1^2 - s_0^2 = 11{,}8 \cdot 10^4, \quad s_2^2 - s_0^2 = 23{,}7 \cdot 10^4, \quad s_3^2 - s_0^2 = 33{,}8 \cdot 10^4. \tag{25}$$

Die Division der Zahlenwerte (25) durch die der Gleichungen (24) gibt nun:

$$19{,}7, \qquad 19{,}5, \qquad 19{,}1. \tag{26}$$

Wenn wir annehmen, daß δ in allen vier Ausdrücken s_0, s_1, s_2, s_3 den gleichen Wert hat, was aber nicht der Fall zu sein braucht, so sind unsere Quotienten mit der kleinen Vernachlässigung δ gegen $2m_0$ nichts anderes als $4\delta^2$. Für die Größe δ ergibt sich durch Ausziehen der Quadratwurzel aus den Zahlenwerten (26)

$$\delta' = -2{,}23, \qquad -2{,}21, \qquad -2{,}19.$$

Es kommt also für δ' ein Wert, der durchaus der Erwartung entspricht. Unsere Behauptung, daß in (22) das zweite Glied von der gleichen Größenordnung wie das erste ist, hat sich also als richtig erwiesen. Es scheint sogar, daß die Annahme

$$\bar{n}_i - \bar{n}_k = 0$$

berechtigt ist. Ganz entsprechende Zahlenwerte ergeben sich unter der gleichen Annahme für die nach der langwelligen Seite liegenden Dubletts, hier kommt

$$\delta' = +2{,}09, \qquad +2{,}08.$$

Die Zahlenwerte von m_0, die sich daraus ergeben, sind von der Größenordnung 30 bis 150, also durchaus zulässig.

Zusammenfassung. Die von Mecke aufgestellten Gesetzmäßigkeiten im Jodresonanzspektrum werden aus der Termformel begründet und das Trägheitsmoment des unangeregten Jodmoleküls bestimmt.

Bemerkung zur Arbeit Herrn Tomascheks über die Aberration.

Von **Hans Thirring** in Wien.

(Eingegangen am 25. Mai 1925.)

Es wird nochmals darauf hingewiesen, daß die jährliche Aberration ebenso wie die Zentrifugalkraft zu jenen Erscheinungen gehört, die nicht bloß von der gegenseitigen Relativbewegung zweier einzelner bei dem Experiment beteiligter Körper abhängen.

Durch die in der letzten Zeit geführte Diskussion über diesen Gegenstand [1]) scheint die Sachlage hinlänglich geklärt zu sein, um eine abschließende Zusammenfassung zu gestatten. Mit Rücksicht auf die an anderer Stelle gegebene ausführlichere Behandlung der Frage [2]) dürfen wir uns hier auf eine knappe Feststellung des Tatsächlichen beschränken.

1. Verf. stimmt mit Herrn Tomaschek darin überein, daß die beobachtete jährliche Aberration nicht von der Relativbewegung zwischen Lichtquelle und Beobachter abhängt.

2. Die allgemeine Relativitätstheorie behauptet eine derartige Abhängigkeit auch gar nicht. Die jährliche Aberration gehört ebenso wie die Zentrifugalkraft zu jenen Erscheinungen, die nicht bloß von der gegenseitigen Relativbewegung zweier einzelner bei dem Experiment beteiligter Körper abhängen. Die klassische Physik schreibt die Ursache solcher Effekte einer Bewegung gegen den absoluten Raum bzw. gegen den Lichtäther zu. Nach Mach und Einstein kommen sie dagegen durch eine Relativbewegung gegen die übrigen Massen des Weltalls zustande. Das klassische Beispiel dafür ist das bekannte Newtonsche Eimerexperiment, dem die allgemeine Relativitätstheorie natürlich auch Rechnung zu tragen hatte.

3. Der von Herrn Tomaschek zitierte Satz aus Einsteins gemeinverständlicher Schrift über die Relativitätstheorie ist unklar und zweideutig. Er gab zu der irrigen Auffassung Anlaß, daß nach der Relativitätstheorie die Aberration von der Relativbewegung der Erde gegen den lichtaussendenden Fixstern verursacht werde. Eine korrektere Fassung dieses Satzes hätte etwa im Sinne des Machschen Prinzips an Stelle

---

[1]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **78**, 89, 1924; R. Tomaschek, ebenda **74**, 136, 1924; ZS. f. Phys. **32**, 397, 1925; H. Thirring, ebenda **30**, 63, 1924; Naturwissenschaften **13**, 445, 1925.

[2]) Vgl. den zitierten Artikel in den „Naturwissenschaften“ und eine demnächst in der ZS. f. techn. Phys. erscheinende Arbeit.

der Worte „Relativbewegung der Erde gegen jene Fixsterne“ zu setzen: „Relativbewegung der Erde gegen den Fixsternhimmel“ [1]).

4. Diese Zweideutigkeit beschränkt sich jedoch auf den erwähnten Satz aus der gemeinverständlichen Schrift Einsteins. Die mathematische Fassung der allgemeinen Relativitätstheorie mußte notwendigerweise eindeutig auf die unter 2. angegebene Aussage führen, weil sie sonst mit elementaren Erfahrungen der Mechanik in Widerspruch gekommen wäre. Und zwar wird die Eindeutigkeit dadurch erzielt, daß zu den Feldgleichungen noch folgende Randbedingung tritt: In großer Entfernung von allen anziehenden Massen werden die g_{ik} in jenen Bezugsystemen konstant, die sich relativ zum Schwerpunkt der Fixsternmassen gleichförmig geradlinig bewegen (Inertialsysteme). Bei Berücksichtigung dieser Bedingung ergibt sich aus der allgemeinen Relativitätstheorie in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß die Aberrationserscheinung nur bei einer ungleichförmigen Bewegung des Beobachters gegenüber einem Inertialsystem auftritt.

---

[1]) Ohne Hinzunahme des Machschen Prinzips dürfte dagegen nur im Falle einer gleichförmig geradlinigen Bewegung die Aberration als Wirkung der Relativbewegung betrachtet werden.

Über die Schwingungen der unsymmetrischen Membranen.

Von **W. L. Lewschin** in Moskau.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1925.)

Es wurden die Resonanzkurven der belasteten unsymmetrischen Membranen im Intervall 900 bis 2400 Schwingungen/sec untersucht. Dabei zeigte sich, daß diese Kurven zahlreiche unharmonische Maxima haben. Durch Vergleichung der Resonanzkurven der unsymmetrischen und flachen Membranen wurde bewiesen, daß die Krümmung einer Membran eine gleichmäßigere Empfindlichkeit gegen Schwingungen verschiedener Frequenz begünstigt. Die erhaltenen Resultate haben Bedeutung für die Theorie des Gehörs, indem sie den Einfluß der Krümmung des Trommelfelles auf seine Wirkung erklären.

§ 1. Einleitung. Die Kurve der Gehörempfindlichkeit, welche von M. Wien[1]) für ein sehr großes Frequenzintervall (50 bis 16000 Schwingungen/sec) erhalten wurde, hatte nur ein Maximum im Gebiet von 2000 Schwingungen/sec. Jedoch haben die neueren, sehr sorgfältigen Untersuchungen von Minton[2]), Fletcher und Wegel[3]) und Kranz[4]) gezeigt, daß schon in dem verhältnismäßig kleinen Intervall 100 bis 5000 Schwingungen/sec diese Kurve einige scharf ausgeprägte Maxima besitzt, deren Lage und Größe bei verschiedenen Menschen mit normalem Gehör, und sogar für die beiden Ohren einer Person nicht gleich sind. Nur die statistische Gehörempfindlichkeitskurve, die man aus der Untersuchung einer großen Anzahl von Personen erhalten kann, hat einen glatten Verlauf.

In erster Annäherung kann man annehmen, daß die Gehörempfindlichkeitskurve das Produckt folgender drei Resonanzkurven ist: 1. der Resonanzkurve des Trommelfelles und der mit ihm verbundenen Gehörknöchelchen; 2. der Resonanzkurve des Cortischen Organs; 3. der Empfindlichkeitskurve des schallempfindlichen Stoffes, dessen Zerlegung die Reizung der Gehörnervfasern hervorruft[5]).

Es ist wenig wahrscheinlich, daß die letztgenannten beiden Kurven einen komplizierten Verlauf haben und mehrere Maxima besitzen. Dagegen muß die Resonanzkurve des Trommelfelles, das als eine belastete

[1]) M. Wien, Phys. ZS. **4**, 69, 1902.
[2]) J. Minton, Phys. Rev. **19**, 80, 1922.
[3]) H. Fletcher und R. Wegel, Phys. Rev. **19**, 553, 1922.
[4]) F. Kranz, Phys. Rev. **21**, 573, 1923.
[5]) P. Lasareff, Recherches sur la théorie ionique de l'excitation. 141 S. Moscou 1918. P. Lasareff, Pflügers Archiv **193**, 1, 1921.

und gekrümmte Membran anzusehen ist, zahlreiche Maxima der Empfindlichkeit haben. Die mathematische Theorie der Schwingungen einer gekrümmten und belasteten Membran bietet außerordentliche Schwierigkeiten. Die bekannten Arbeiten von Helmholtz[1]) und Rayleigh[2]) sind als erster Schritt in dieser Richtung zu betrachten, lösen aber die Aufgabe nicht. Die experimentellen Untersuchungen von Helmholtz[1]) und Heinrich[3]), die gezeigt haben, daß das Trommelfell auf einen Grundton und auf einige seiner Obertöne ansprechen kann, haben einen rein qualitativen Charakter.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, den Einfluß der Krümmung einer Membran auf ihre Resonanzkurve zu untersuchen und dadurch den Einfluß der Krümmung des Trommelfelles auf seine Wirkung zu erklären.

Zur Lösung der Aufgabe wurden die Schwingungen einer unsymmetrischen Membran, welches das Modell des Trommelfelles darstellen sollte, untersucht und ihre Resonanzkurve mit der Resonanzkure einer flachen Membran verglichen.

§ 2. Die Methode. A. Die Membranen. Die zu untersuchenden Membranen wurden aus Zelluloid angefertigt. Dazu wurde das letztere in einem Gemisch von Alkohol und Aceton oder in reinem Aceton gelöst. Die erhaltene Lösung wurde auf metallische Formen, welche auf der Oberfläche mit einer Schicht vom Paraffin bedeckt waren, aufgegossen und lieferte nach dem Austrocknen eine gleichmäßige, sehr dünne Lamelle, welche ziemlich leicht vom Paraffin abgetrennt werden konnte.

Der Durchmesser der Membran betrug 2,5 cm, ihre Dicke etwa $2 \cdot 10^{-3}$ cm. Der Unterschied in der Dicke verschiedener Membranen, welche aus derselben Lösung stammten, betrug nicht mehr als 5 Proz. Die Membranen wurden paarweise zubereitet; aus derselben Lösung wurden zugleich eine krumme und eine flache Membran erhalten, deren Schwingungen nachher verglichen wurden.

Die Form der unsymmetrischen Membran ist aus der Fig. 1 zu ersehen. Analytisch wird sie ziemlich gut durch die Gleichung:

$$Z = \frac{1}{16\,(x^2 + y^2) + 1{,}4}$$

ausgedrückt.

B. Aufstellung und Ausführung des Versuches. Als Tonquelle diente ein großes Telephon, welches mittels eines sinusoidalen (bis

[1]) H. v. Helmholtz, Wissenschaftl. Abh. Bd. 2, S. 503.
[2]) J. Rayleigh, Theory of Sound Vol. 2, S. 381.
[3]) A. Winkelmann, Handb. d. Phys. Bd. 2, Akustik, S. 382.

auf 1 Proz. genauen) Stromes, den eine Wiensche[1]) Sirene lieferte, erregt wurde. Das Telephon und die Sirene befanden sich in verschiedenen Zimmern. Durch Regulieren der Umdrehungsgeschwindigkeit des Motors der Sirene konnte man die Schwingungszahl von 900 bis 2400 Schwingungen/sec variieren. Bei allen Schwingungszahlen wurde der Telephonstromkreis mit Hilfe einer regulierbaren Kapazität in Resonanz eingestimmt. Die Schwingungszahl wurde unmittelbar an einem Hartmann-Braunschen Frequenzmesser abgelesen.

25 cm vom Telephon entfernt stand ein breiter Schirm, in dessen Öffnung gegenüber dem Telephon die Membran so befestigt wurde, daß sie ihre konkave Seite dem Telephon zuwendete. Die Art der Befestigung der Membran ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Die Membran wurde zwischen zwei Ringen eingeklemmt. Am oberen Ringe war die Stütze E angebracht, von der das Plättchen CD ausging. Im Mittelpunkt der Membran und am Plättchen CD war ein unter 90^0 gebogener Papierstreifen ABC angeklebt. Im Punkte B desselben war ein Spiegelchen (4 mm²) befestigt. Bei den Membranschwingungen drehte sich das Spiegelchen um die Achse C. Für jedes Paar der Membranen wurde dasselbe Spiegelchen und derselbe Papierstreifen benutzt. In der zweiten Versuchsreihe wurde das Spiegelchen unmittelbar an die Membran angeklebt.

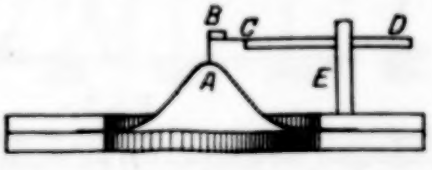


Fig. 1.

Tabelle 1.

Schwingungszahl	Nr. 1		Nr. 2		Nr. 3		Nr. 4	
	flach	unsym.	flach	unsym.	flach	unsym.	flach	unsym.
900	79,0	50,0	1,7	60,0	75,0	3,5	3,8	248,3
960	90,0	—	—	—	—	—	—	—
975	—	—	—	—	53,6	—	—	—
1050	26,0	10,5	1,4	39,6	3,3	4,6	1,4	9,1
1200	34,3	90,0	148,8	21,3	3,6	5,3	248,0	46,6
1350	11,0	14,5	10,7	21,3	2,1	0,5	13,0	18,7
1500	54,7	40,6	1,2	83,5	1,3	2,0	4,8	11,0
1650	0,0	5.5	0,0	73,5	0,2	29,3	2,3	4,4
1800	21,3	24,5	29,0	148,0	0,0	16,6	2,3	4,4
1950	3,5	28,7	1,2	52,3	0,0	19,0	0,0	3,0
2100	0,2	2,5	0,0	41,6	0,0	78,0	0,1	3,3
2250	0,0	0,7	0,0	20,0	0,0	18,2	0,0	0,3
2400	0,0	4,6	0,0	29,8	0,0	13,0	0,0	0,3

[1]) M. Wien, Ann. d. Phys. **4**, 425, 1901.

Das Licht einer Glühlampe fiel durch eine Linse auf das Spiegelchen und wurde nach der Reflexion mit einem Fernrohr beobachtet. Bei den Membranschwingungen wurde das Bild des Fadens verbreitert. Die Verbreiterung wurde mit einem Okularmikrometer gemessen und diente als relatives Maß der Amplitude der Membranschwingungen bei der gegebenen Tonhöhe.

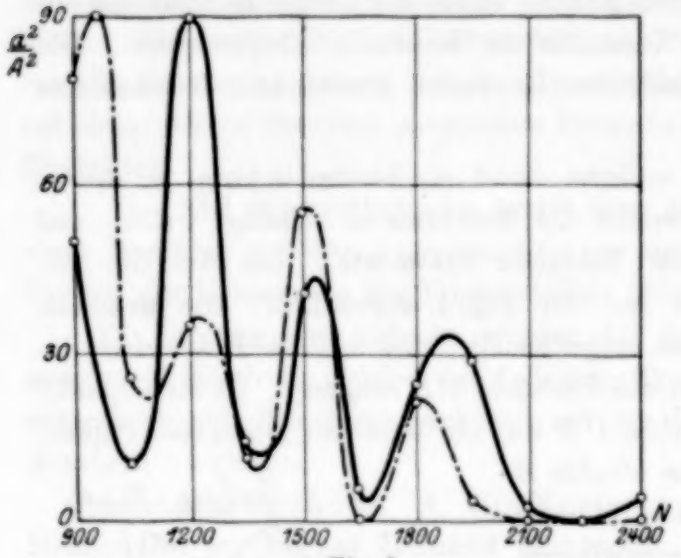


Fig. 2.

Gestrichelte Kurve bezieht sich auf die flache Membran Nr. 1. Ausgezogene Kurve bezieht sich auf die unsym. Membran Nr. 1.

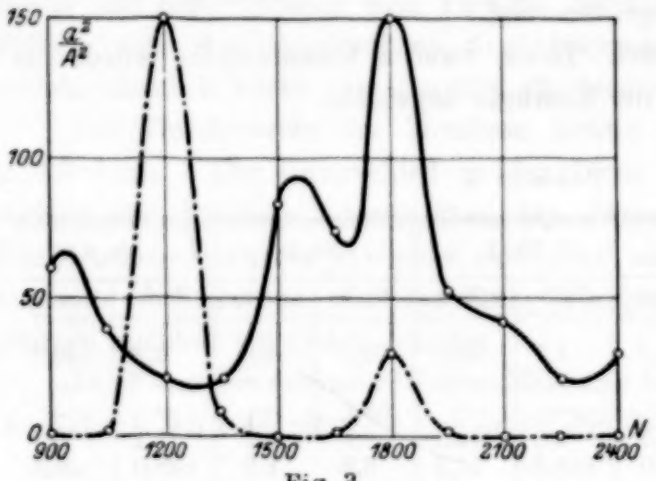


Fig. 3.

Gestrichelte Kurve bezieht sich auf die flache Membran Nr. 2. Ausgezogene Kurve bezieht sich auf die unsym. Membran Nr. 2.

Mittels derselben Methode wurden im relativen Maß die Amplituden der Schwingungen der Telephonmembran für verschiedene Tonhöhen gemessen.

§ 3. Versuchsergebnisse. Wenn wir mit A die Amplitude der Telephonmembran und mit a die Amplitude der zu untersuchenden Membran bezeichnen, so wird

$$\frac{a^2}{A^2} = K\,\frac{e}{E},$$

wo K ein konstanter Proportionalitätsfaktor, e die Energie der erzwungenen Schwingungen der Membran, E die auf die Membran auffallende Energie bedeuten.

Wenn wir also längs der Abszissenachse die Schwingungszahl und längs der Ordinatenachse die Größe a^2/A^2 auftragen, so bekommen wir die Empfindlichkeitskurve der zu untersuchenden Membran für verschiedene Tonhöhen.

Es wurden im ganzen 26 Resonanzkurven für flache und unsymmetrische Membranen erhalten. In den Fig. 2, 3, 4 und 5 sind vier

Paare der Resonanzkurven mitgeteilt. Die Tabelle 1 gibt das betreffende Zahlenmaterial an. Der Charakter der übrigen Kurven ist analog demjenigen der hier angeführten.

§ 4. Diskussion der Resultate. Aus der Betrachtung der Resonanzkurven folgt: 1. Die Resonanzkurven sowohl der flachen, wie der unsymmetrischen belasteten Membranen haben einen sehr komplizierten Charakter, indem sie in dem kleinen Intervall 900 bis 2400 Schwingungen/sec mehrere Maxima der Empfindlichkeit aufweisen. Die Empfindlichkeit in den Maxima ist einige hundertmal und sogar einige tausendmal größer, als diejenige in den Minima.

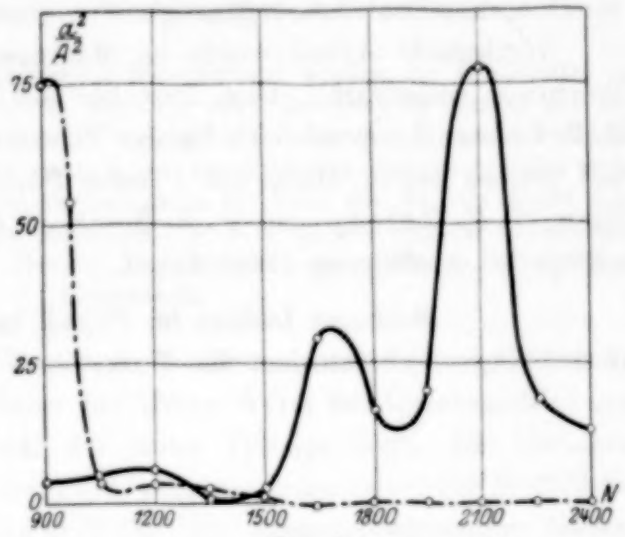


Fig. 4.
Gestrichelte Kurve bezieht sich auf die flache Membran Nr. 3.
Ausgezogene Kurve bezieht sich auf die unsym. Membran Nr. 3.

Die vorliegenden Resultate erlauben die scharfen Schwankungen der Gehörempfindlichkeit, welche von Minton und Kranz in dem Intervall 100 bis 5000 Schwingungen/sec beobachtet wurden, fast völlig dem Trommelfell zuzuschreiben. Dagegen sind die Angaben von M. Wien schwer mit unseren Resultaten in Einklang zu bringen.

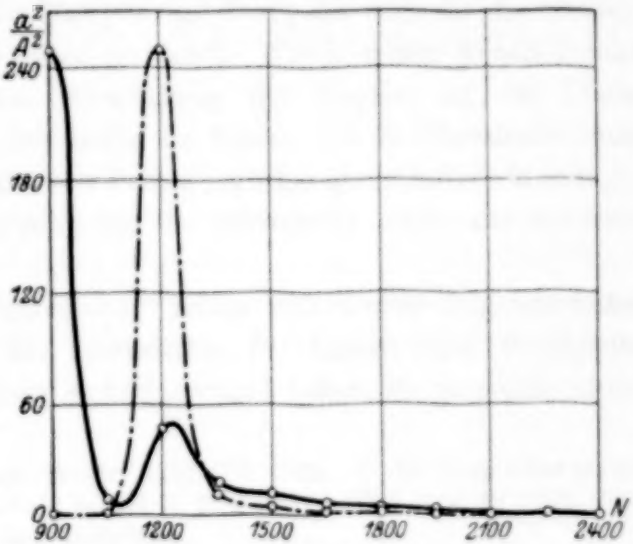


Fig. 5.
Gestrichelte Kurve bezieht sich auf die flache Membran Nr. 4.
Ausgezogene Kurve bezieht sich auf die unsym. Membran Nr. 4.

2. Wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist, gibt es im Intervall 900 bis 2400 Schwingungen/sec keinen Ton, auf welchen die unsymmetrische Membran nicht ansprechen würde. Im Gegenteil sind solche Töne bei der flachen Membran in großer Anzahl zu

finden. Die Gebiete der Empfindlichkeit selber sind bei den flachen Membranen sehr scharf begrenzt, bei den unsymmetrischen sind sie dagegen verwaschen. In solcher Weise zeigt der Vergleich der Resonanzkurven der flachen und unsymmetrischen Membranen sehr genau, daß die Krümmung des Trommelfelles eine gleichmäßigere Wahrnehmbarkeit der verschiedenen Tonhöhen begünstigt.

Vorliegende Arbeit wurde im Moskauer Institut für Physik und Biophysik ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor P. P. Lasareff, spreche ich für das Thema und die Leitung dieser Arbeit meinen besten Dank aus. Herrn Professor A. J. Batschinsky, Herrn T. K. Molody und P. N. Belikoff danke ich für einige Ratschläge bei Ausführung dieser Arbeit.

Moskauer Institut für Physik und Biophysik
(früher Phys. Laboratorium des Moskauer Wissenschaftlichen Instituts).

Über die Intensitäten in den Bandenspektren[1]).

Von **G. H. Dieke** in Leiden.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1925.)

Mit Hilfe der Burger-Dorgeloschen Summenregel werden die Intensitäten in den Bandenspektren berechnet. In Emission wird der *P*-Zweig stärker als der *R*-Zweig. Der Intensitätsverlauf ist anders, wenn die Bande aus wirklichen Einfachlinien besteht, als wenn sie z. B. aus unaufgelösten Dubletts gebildet wird. Das Ausfallen von Feinstrukturkomponenten in der Nähe der Nullinie macht sich dann nicht im Intensitätsverlauf bemerkbar. Es wird auf eine einfache Erklärungsmöglichkeit der bei vielen Banden beobachteten alternierenden Intensitäten hingewiesen.

Bekanntlich sind die Aussagen des Korrespondenzprinzips über die Intensitäten der Spektrallinien für kleine Werte der Quantenzahlen nur qualitativer Art, was in der Art dieses Prinzips liegt. Die einfachen Regeln, die Burger und Dorgelo[2]) für die Intensitäten der Multipletts und Ornstein und Burger[3]) für ihre Zeemankomponenten fanden, scheinen aber zu erlauben, die Aussagen des Korrespondenzprinzips zu verschärfen und die Intensitäten genau zu berechnen[4]). Es ist zu erwarten, daß die Regeln von Burger und Dorgelo auch für die Bandenspektra ihre Gültigkeit behalten werden[5]). Wie in dieser Arbeit gezeigt werden soll, scheint eine Anwendung der Regeln auf die Linien einer Bande wirklich zu Resultaten zu führen, die in Übereinstimmung mit der Erfahrung sind. Bei dem Fehlen jeglicher quantitativen Messungen beschränken wir uns vorläufig auf die einfachsten Fälle und die mehr qualitativen Folgerungen.

§ 1. Burger und Dorgelo[6]) haben ihre Regeln folgendermaßen formuliert: Die Summe der Intensitäten der Linien eines Multipletts, die einen gemeinschaftlichen Anfangszustand haben, ist proportional der

---

[1]) Vorläufige Mitteilung: Nature **115**, 875, 1925. — In einer während der Drucklegung erschienenen Arbeit kommt R. H. Fowler (Phil. Mag. **49**, 1272, 1925) in der Hauptsache zu denselben Resultaten.

[2]) H. C. Burger und H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **23**, 258, 1924.

[3]) L. S. Ornstein und H. C. Burger, ebenda **28**, 135 und **29**, 241, 1924.

[4]) Dieselben, ebenda **31**, 355, 1925; S. Goudsmit und R. de L. Kronig, Die Nat. **13**, 90, 1925; H. Hönl, ZS. f. Phys. **31**, 340, 1925; R. de L. Kronig, ebenda **31**, 681, 1925; A. Sommerfeld u. H. Hönl, Berl. Ber. Nr. 9, S. 141, 1925.

[5]) Vgl. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925.

[6]) l. c.

inneren Quantenzahl (dem statistischen Gewicht) dieses Zustandes. Dasselbe gilt für die Linien mit demselben Endzustand. Wir werden hier im Anschluß an andere Autoren den Totalimpuls eines Moleküls mit j bezeichnen und m für die effektive Quantenzahl $(j \pm \varrho)$ ($\varrho\, h/2\pi$ ist die Komponente des Elektronenimpulses senkrecht zur Kernverbindungslinie) vorbehalten. Die statistischen Gewichte a priori seien p_j. Wir wollen uns der größeren Einfachheit der Bezeichnung wegen auf Banden vom Deslandresschen Typus beschränken, wo also die Energie eine quadratische Funktion von m ist, die geschrieben werden kann

$$E = A + Bm^2.$$

Betrachten wir zunächst eine einfache Bande mit einem positiven $(j + 1 \rightarrow j)$ und einem negativen Zweig $(j - 1 \rightarrow j)$. Den temperaturunabhängigen Teil der Intensität der Linie $j \rightarrow j + 1$ bzw. $j + 1 \rightarrow j$

Fig. 1.

nennen wir u_j und w_j, so daß die beobachtbaren Intensitäten dieser Linien proportional sind zu (bei Temperaturgleichgewicht)

$$u_j e^{-\frac{E_m}{kT}} \quad \text{und} \quad w_j e^{-\frac{E_{m+1}}{kT}}$$

Die u_j und w_j wollen wir mit Hilfe der Summenregel bestimmen (Fig. 1). Damit die Gesamtintensität, die von den oberen Niveaus ausgeht, gleich ist der, die in den unteren ankommt, muß der Proportionalitätsfaktor oben und unten offenbar derselbe sein. Wir erhalten die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} u_1 &= p_1, & w_1 &= p_1, \\ w_1 + u_2 &= p_2, & u_1 + w_2 &= p_2, \\ \cdots\cdots\cdots & & \cdots\cdots\cdots & \\ w_{j-1} + u_j &= p_j, & u_{j-1} + w_j &= p_j, \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

woraus folgt

$$u_j = w_j \tag{2}$$

und

$$\begin{aligned} u_1 &= p_1, \\ u_2 &= p_2 - p_1, \\ &\cdots\cdots\cdots \\ u_{2j} &= p_{2j} - p_{2j-1} + \cdots + p_2 - p_1, \\ u_{2j+1} &= p_{2j+1} - p_{2j} + \cdots - p_2 + p_1. \end{aligned}$$

Der Einfachheit halber wollen wir im folgenden annehmen, daß die Gewichte a priori gegeben sind durch[1])

$$p_j = 2j - 1. \tag{3}$$

Dann wird

$$u_j = w_j = 2j, \tag{4}$$

und die Intensitäten der Linien $j + 1 \longrightarrow j$ und $j \longrightarrow j + 1$ werden proportional zu

$$2j e^{-(m+1)^2 \sigma} \quad \text{und} \quad 2j e^{-m^2 \sigma}, \tag{5}$$

wobei

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 J k T}.$$

Ist noch ein Nullzweig vorhanden, dann sind zur vollständigen Bestimmung der Intensitäten speziellere Annahmen über das Molekülmodell notwendig.

§ 2. Dieses Resultat ist identisch mit dem, was Kemble[2]) erhielt, indem er erst die Entartung der beiden Rotationsfreiheitsgrade durch ein äußeres Feld aufhob und dann das Korrespondenzprinzip auf das nicht entartete System anwandte. Doch kann ein solches Verfahren natürlich nur eine erhöhte Annäherung an die Wirklichkeit geben und nicht ausreichend sein zur exakten Berechnung der Intensitäten bei kleinen Quantenzahlen. Für den Fall der Linien eines Multipletts wird dies gut durch eine Arbeit von E. Fermi[3]) illustriert. Bei einem Molekül tritt noch die Schwierigkeit hinzu, daß man nicht sicher weiß, wie das Molekül sich in einem äußeren Felde verhält.

Aus (5) folgt unmittelbar, daß die Intensitäten für kleine und nicht zu tiefe Temperaturen symmetrisch in bezug auf die Nullinie sein müssen, in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Weiter folgt daraus, daß in Emission der *P*-Zweig etwas intensiver sein muß als der *R*-Zweig[4]). Diese Asymmetrie im Verhalten der beiden Zweige muß sich besonders stark bemerkbar machen bei tiefen Temperaturen. Wenn σ^2 gegen σ zu

---

[1]) Auf die Frage der Gewichte a priori hoffe ich in einer bald zu erscheinenden Arbeit über die spezifische Wärme des Wasserstoffs etwas näher eingehen zu können. Vgl. auch Anm. 1, S. 167.

[2]) E. C. Kemble, Phys. Rev. **25**, 1, 1925. Dort sind auch ausführlich die ultraroten Rotationsschwingungsbanden diskutiert, die deshalb hier übergangen werden.

[3]) E. Fermi, Physica **4**, 340, 1924.

[4]) In Absorption müßte der *R*-Zweig stärker sein.

vernachlässigen ist (also bei nicht zu tiefen Temperaturen), ist das Verhältnis der Intensitäten der Maxima der beiden Zweige gegeben durch

$$e^{\sqrt{2\sigma}}.$$

Bei verschiedenen Banden konnte in der Tat experimentell festgestellt werden, daß der *P*-Zweig intensiver ist als der *R*-Zweig. Ob die hier angegebene Ursache die einzige ist, können nur genaue quantitative Messungen entscheiden.

§ 3. Die vorhergehenden Betrachtungen gelten für Banden ohne Feinstruktur. Kratzer[1]) nimmt an, daß zu jedem Wert des Totalimpulses j zwei Zustände des Moleküls gehören, einer, wobei Elektronen

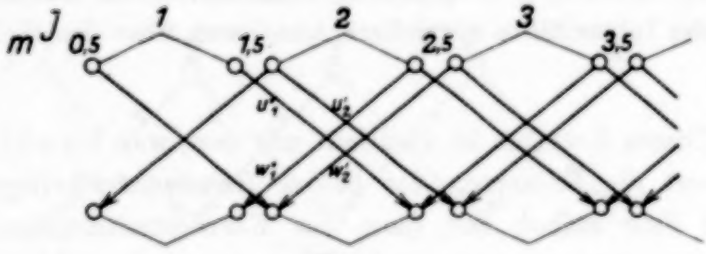


Fig. 2.

und Kernimpuls gleichgerichtet ($m = j - \varrho$), und einer, wobei sie entgegengesetzt gerichtet sind ($m = j + \varrho$). Dadurch entsteht die Möglichkeit, eine Erklärung der bei vielen Banden beobachteten Feinstruktur zu geben. In Fig. 2 ist das Übergangsschema für die Cyanbanden nach Kratzer angegeben ($\varrho = {}^1/_2$).

Wir nehmen an, daß die Zustände $j - \varrho$ und $j + \varrho$ die gleiche Wahrscheinlichkeit haben. Die Bezeichnungen sind aus Fig. 2 zu ersehen.

Aus der Summenregel folgt dann unmittelbar

$$\left.\begin{aligned} u'_j &= u''_j = j, \\ w'_j &= w''_j = j. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Die Intensitäten der Komponenten eines *P*-Dubletts verhalten sich wie $u'_{j+1} : u''_j$, d. h. wie $j + 1 : j$. Da die Dubletts bei den Cyanbanden erst von ungefähr $j = 30$ aufgelöst sind, ist der Intensitätsunterschied der beiden Komponenten wahrscheinlich zu klein, um bemerkbar zu sein.

---

[1]) A. Kratzer, Ann. d. Phys. **71**, 72, 1923.

Bezeichnen wir die Totalintensität des j-ten Dubletts mit u_j bzw. w_j, ist also

$$u_j = u''_{j-1} = u'_j,$$
$$w_j = w''_{j-1} = w_j,$$

dann wird

$$u_j = w_j = p_j = 2j - 1. \tag{7}$$

In vielen Fällen sind die Dubletts so eng, daß sie im Spektroskop nicht aufgelöst und dann oft nicht von einfachen Linien unterschieden werden können. Der Intensitätsverlauf in einer Serie von solchen Quasi-Einfachlinien muß jedoch, wie ein Vergleich der Ausdrücke (4) und (7) lehrt, verschieden sein von dem in einer Serie von echten Einfachlinien. Wir haben dadurch vielleicht ein Mittel, eine sichere Entscheidung zu treffen, ob eine Bande aus wirklichen oder nur scheinbaren Einfachlinien besteht. Es würde interessant sein, dies bei den Cyan- und Kupferbanden nachzuprüfen. Beide Banden haben scheinbar genau dieselbe Struktur; sie bestehen aus engen Dubletts, die für kleine Werte von j nicht aufgelöst werden können. Während aber Cyan wirkliche Dubletts hat, wird die Feinstruktur der Kupferbanden der Anwesenheit von zwei Cu-Isotopen zugeschrieben. Wenn die vorhergehenden Betrachtungen richtig sind, müßte sich der Unterschied in der Struktur der Banden im Intensitätsverlauf bemerkbar machen. (Bei CuH müßten sich die Intensitäten der ersten Linien angenähert verhalten wie 2 : 4 : 6 . . . bei CN wie 1 : 3 : 5 . . .)

Die in Fig. 2 schematisch dargestellte Auffassung der Feinstruktur der Cyanbanden scheint zu Widersprüchen mit der Erfahrung zu führen,

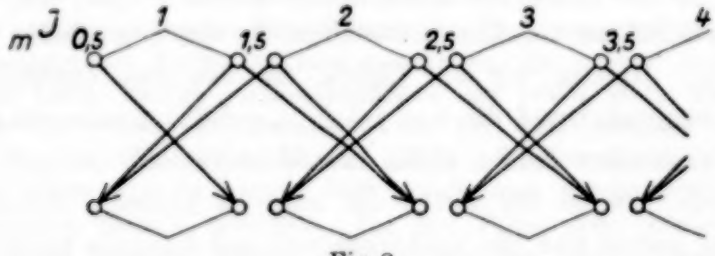


Fig. 3.

und an anderer Stelle [1]) wurde gezeigt, daß die einzige dann noch übrigbleibende Möglichkeit, wenn man den Kratzerschen Termansatz und die Annahmen, die ihm zugrunde liegen, aufrecht erhalten will, diejenige ist, die in Fig. 3 schematisch dargestellt ist. Für die unaufgelösten Dubletts ergeben sich in diesem Falle mit Hilfe der Summenregeln die-

[1]) G. H. Dieke, Physica **5**, 178, 1925.

selben Intensitäten (7) wie bei der in Fig. 2 dargestellten Auffassung, so daß eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten durch Intensitätsmessungen nicht erhalten werden kann.

§ 4. Besonderes Interesse verdienen die ersten Linien des Schemas. Weil eins als kleinstmöglicher Wert des Totalimpulses j betrachtet wird, müssen bei der Kratzerschen Erklärung der Feinstruktur in der Nähe der Nullinie immer einige Feinstrukturkomponenten ausfallen, und dies ist in vielen Fällen durch die Erfahrung bestätigt. Ob Linien ausfallen und welche, läßt sich bei Banden wie den Cyanbanden nicht direkt feststellen, weil die Dubletts in der Nähe der Nullinie nicht aufgelöst sind. Birge und Kemble[1]) wiesen darauf hin, daß die ersten Linien, wobei eine Komponente fehlt, nur die halbe Intensität haben dürfen, während empirisch gefunden wurde, daß sie sich vollkommen kontinuierlich an die übrigen Intensitäten anschließen. Mit Hilfe der Summenregel folgt, wie die obigen Resultate zeigen, daß die ersten Linien, auch wenn eine Komponente fehlt, keine abnormale kleine Intensität haben, so daß aus dem Intensitätsverlauf nichts über das eventuelle Fehlen von Komponenten geschlossen werden kann. Z. B. ist die Linie R (1) nach dem Schema der Fig. 2 einfach und nach Fig. 3 doppelt. Trotzdem muß sie bei beiden Auffassungen dieselbe Intensität haben.

§ 5. Aus Betrachtungen wie den obigen folgt, daß in manchen Fällen Banden mit abwechselnd starken und schwachen Linien existieren müssen. Zur Erläuterung wählen wir ein Beispiel, das aus dem der Fig. 2 hervorgeht dadurch, daß wir $\varrho = 1/4$ nehmen. Die Punkte $j + 1/4$ fallen dann in die Mitte zwischen die Punkte $j - 1/4$, und die Bande wird aus zwei Folgen von Linien bestehen, die sich regelmäßig ineinander einschachteln. Nennen wir die Linien, die von den Zuständen $j - 1/4$ ausgehen, „ungerade“ und die von $j + 1/4$ „gerade“ Linien, dann hat die Folge der ungeraden Linien einen Intensitätsverlauf, wie er früher bestimmt wurde; ebenso die Folge der geraden Linien. Betrachten wir dagegen eine gerade und die vorhergehende und folgende ungerade Linie, z. B. $j - 1/4 \to j + 1 - 1/4$, $j + 1/4 \to j + 1 + 1/4$, $j + 1 - 1/4 \to j + 2 - 1/4$. Die Intensitäten sind proportional zu

$$j e^{-(j-1/4)^2 \sigma}, \quad j e^{-(j+1/4)^2 \sigma}, \quad (j+1) e^{-(j+1-1/4)^2 \sigma}.$$

Die gerade Linie hat also schwächere Intensität, als man nach der Intensität der beiden benachbarten ungeraden Linien erwarten sollte.

---

[1]) R. T. Birge, Phys. Rev. **25**, 240, 1925; E. C. Kemble, Phys. Rev. **25**, 1, 1925.

Die Bande muß aus abwechselnd starken und schwachen Linien bestehen. Bei anderen Beispielen werden die Anomalien noch stärker.

Das hier betrachtete Beispiel ist empirisch nicht beobachtet. Es ist aber eine Reihe von anderen Banden bekannt, wo genau dieselben alternierenden Intensitäten gefunden wurden. Sie haben aber alle kompliziertere Struktur und deshalb soll auf ein näheres Eingehen darauf verzichtet werden, bis quantitative Intensitätsmessungen ein sichereres Urteil erlauben und möglich machen zu entscheiden, inwiefern auch noch andere Ursachen für die alternierenden Intensitäten verantwortlich gemacht werden müssen[1])[2]).

Wenn sich die Anwendbarkeit der Summenregel auf Bandenspektra bestätigen sollte, werden Intensitätsmessungen ein wichtiges Hilfsmittel zur Strukturbestimmung der Banden bilden und eine Entscheidung erlauben in Fällen, wo Wellenlängenmessungen allein nicht ausreichend sind, die Struktur eindeutig zu bestimmen. Die sichersten Schlüsse werden dabei

---

[1]) Wenn man eine andere Wahl der Gewichte a priori trifft wie in Gleichung (3), gelangt man auch zu alternierenden Intensitäten. Ist z. B.

$$p_j = 2j,$$

dann wird

$$u_{2j-1} = w_{2j-1} = 2j,$$
$$u_{2j} = w_{2j} = 2j.$$

Die Intensitäten dreier aufeinanderfolgender Linien des P-Zweiges sind dann

$$2je^{-(2m-1)^2\sigma};\quad 2je^{-(2m)^2\sigma};\quad 2(j+1)e^{-(2m+1)^2\sigma}.$$

Man erhält also genau dieselben alternierenden Intensitäten wie im Text. Jetzt müssen aber gerade bei Banden ohne Feinstruktur die Anomalien schon auftreten. Bei der Annahme des Textes ist man gezwungen, die starken und schwachen Linien zu je einem Zweige zusammenzufassen und erhält Werte für das Trägheitsmoment, die viermal so klein sind wie bei durchlaufender Numerierung (vgl. G. H. Dieke, ZS. f. Phys. **31**, 326, 1925). Würden dagegen die Gewichte a priori die Form $p_j = 2j$ haben, dann würde man durchnumerieren müssen, wofür ja manche Gründe sprechen. Für die Feinstruktur müßte dann eine andere Erklärung gegeben werden. Bei keiner der beiden Ursachen würden aber die schwachen Linien so geringe Intensität haben können, daß sie sich der Wahrnehmung entziehen, wie R. Mecke es für die Helium- und O_2-Banden annimmt (Phys. ZS. **26**, 217, 1925; vgl. auch ZS. f. Phys. **31**, 709, 1925).

[2]) Anmerkung bei der Korrektur. Herr E. Hulthén hatte die Freundlichkeit, mir mitzuteilen, daß er bei den negativen Stickstoffbanden das Verhältnis der Intensitäten der starken und schwachen Linien ungefähr konstant und gleich 2 : 1 fand. Das würde gegen die hier betrachteten Erklärungsmöglichkeiten sprechen und darauf hinweisen, daß die starken und schwachen Linien zu zwei verschiedenen Elektronensprüngen gehören, deren Intensitäten sich wie 2 : 1 verhalten.

im allgemeinen aus den Intensitäten der ersten Linien zu ziehen sein, erstens, weil da der unsichere Boltzmannsche Faktor $e^{-m^2\sigma}$ noch geringen Einfluß hat, und zweitens, weil die korrespondenzmäßige Grundlage[1]) der Summenregel erwarten läßt, daß diese mit um so größerer Genauigkeit gilt, je kleiner die Wechselwirkung zwischen Rotation und Elektronenbewegung, d. h. je kleiner m ist. Bei Störungen, wo die Wechselwirkung besonders groß ist, wird sie nicht mehr gelten, und wir haben dort anomale Intensitäten zu erwarten, die bekanntlich dort auch beobachtet sind.

Leiden, Instituut voor theoretische natuurkunde, Mai 1925.

---

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925.

Über den Zusammenhang zwischen dem dielektrischen Verhalten und den molekularen Assoziationen einiger Flüssigkeiten [1].

Von **Luise Lange** in Oxford (Ohio) U. S. A.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1925.)

Nach der Nernstschen Methode werden Dielektrizitätskonstanten von organischen Flüssigkeitsgemischen in Abhängigkeit von der Konzentration und von der Temperatur gemessen. Die Resultate werden auf Grund der Debyeschen Dipoltheorie und der Annahme von Assoziationen gedeutet. Die Momente einiger Dipolarten werden berechnet.

Nach der Clausius-Mossottischen Regel sollte die dielektrische Polarisierbarkeit pro Masseneinheit oder die Größe

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{\varrho} \qquad (\varepsilon = \text{Dielektrizitätskonstante}, \ \varrho = \text{Dichte})$$

konstant sein, also unabhängig von Druck und Temperatur. Die zahlreichen Ausnahmen von dieser Regel hat Debye durch die Annahme starrer elektrischer Dipolmomente erklärt [2]), und die Richtigkeit dieses Gedankens kann man heute als gesichert ansehen. Da aber bei gewissen Substanzen immer noch starke Unstimmigkeiten übrigblieben, sah sich Debye genötigt, seinen Grundgedanken durch Berücksichtigung der Molekülassoziationen zu ergänzen. Denn die Abweichungen zeigen sich gerade bei solchen Substanzen, bei denen das Auftreten von Assoziationen den Chemikern bereits bekannt war.

Die im folgenden mitgeteilten Messungen wurden zu dem Zweck angestellt, weiteres Material für die Debyesche Theorie zu beschaffen, insbesondere bezüglich der Assoziationen.

Sei γ die Polarisierbarkeit eines Moleküls, d. h. das elektrische Moment, welches ein Molekül unter der Einwirkung der resultierenden elektrischen Feldstärke Eins (einschließlich des Molekularfeldes) annimmt.

---

[1]) Verspätete Mitteilung von Messungen, die bereits während des Krieges im Physikalischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt wurden.

[2]) P. Debye, Phys. ZS. **13**, 97, 1912. Eine zusammenfassende Darstellung seiner Theorie hat Debye kürzlich in Band VI des Handbuches der Radiologie gegeben.

Dann ist nach der Theorie von Clausius-Mossotti das Moment im Kubikzentimeter:

$$n\gamma = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{\varrho\gamma}{m} \tag{1}$$

(n = Anzahl der Moleküle im Kubikzentimeter, m = Masse eines Moleküls, $\varrho = nm$ = Dichte)

oder die sogenannte „Polarisation" im Kubikzentimeter:

$$\frac{4\pi}{3} n\gamma = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon - 2}$$

und im Gramm:

$$\frac{4\pi}{3} \frac{\gamma}{m} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{\varrho}$$

und schließlich die Molekularpolarisation (im Mol, entsprechend der Molekularrefraktion):

$$P = \frac{4\pi}{3} L\gamma = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\varrho} \tag{2}$$

($L = 0{,}606 \cdot 10^{24}$ = Loschmidt-Avogadrosche Zahl, $M = Lm$ = Molekulargewicht).

Nach der Theorie von Debye ist beim Vorhandensein von starren Dipolen: $\gamma = \gamma' + \gamma''$, wo γ' den Anteil bedeutet, der von den quasielastisch gebundenen Elektronen herrührt, und γ'' den Anteil, der auf die Dipole entfällt. Nach der Theorie soll γ' konstant sein (unabhängig von der Temperatur), während für γ'' sich der temperaturempfindliche Ausdruck ergibt

$$\gamma'' = \frac{\mu^2}{3kT} \tag{3}$$

(μ = festes Moment eines Dipols, $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ = Boltzmannsche Konstante, T = absolute Temperatur).

Für die Molekularpolarisation ergibt sich demnach

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} L\left(\gamma' + \frac{\mu^2}{3kT}\right). \tag{4}$$

Treten nun Molekülassoziationen auf, so verringert sich die Anzahl der Teilchen mit dem Moment μ; die durch Zusammenlagerung entstehenden Doppel- und Dreifachmoleküle haben andere Momente, die je nach der Art der Assoziation größer oder kleiner sein können. Bei steigender Temperatur wird die Assoziation zurückgehen. Die Berücksichtigung dieses variablen Assoziationsgrades führt zu einer anderen Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation, als der obigen Formel (4) entspricht. An die Stelle von μ und γ'' treten dann Mittelwerte, die sich mit der Temperatur und auch der Dichte ändern. Da γ' konstant, ja bis zu einem gewissen Grade aus optischen Messungen bestimmbar

ist (vgl. unten), so lassen sich aus einer beobachteten Abhängigkeit der P-Werte von Temperatur und Dichte Schlüsse ziehen auf die Abhängigkeit des mittleren Moments μ und damit der Assoziation.

Zur Untersuchung wurden verschiedene organische Flüssigkeiten herangezogen. Auch bei diesen läßt sich — obgleich nicht so direkt wie bei Gasen — die Dichte unabhängig von der Temperatur verändern, nämlich durch Auflösen in einem dielektrisch regulären Lösungsmittel [1]), d. h. in einem solchen, das keine starren Dipole und keinen Einfluß auf die Assoziation besitzt. (Ob dieser Einfluß tatsächlich nicht vorhanden oder wenigstens von unerheblicher Bedeutung ist, wurde bei den Messungen durch Variation des Lösungsmittels besonders untersucht.)

Es sei $c_1 = c$ die Konzentration des zu untersuchenden Stoffes, $c_2 = 1 - c$ die des Lösungsmittels und ϱ die Dichte des Gemisches. Sind noch m_1 und m_2 die Gewichte der Moleküle, so ist deren Anzahl im Kubikzentimeter für die beiden Stoffe:

$$n_1 = \frac{\varrho c}{m_1} \qquad \text{und} \qquad n_2 = \frac{\varrho (1-c)}{m_2}.$$

Das elektrische Moment im Kubikzentimeter (für die Gesamtfeldstärke Eins) wird

$$\frac{3}{4\pi}\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = n_1\gamma_1 + n_2\gamma_2 = \varrho\left(\frac{c\gamma_1}{m_1} + \frac{(1-c)\gamma_2}{m_2}\right). \tag{5}$$

Für das reine (reguläre) Lösungsmittel hat man mit $c = 0$

$$\frac{3}{4\pi}\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} = \frac{\varrho_2\gamma_2}{m_2}$$

und demnach

$$\frac{c\gamma_1}{m_1} = \frac{3}{4\pi}\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\cdot\frac{1}{\varrho} - (1-c)\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2}\cdot\frac{1}{\varrho_2}\right).$$

Für die Molekularpolarisation des gelösten Stoffes erhält man somit den Ausdruck:

$$P = \frac{4\pi}{3}L\gamma_1 = \frac{M_1}{c}\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\cdot\frac{1}{\varrho} - (1-c)\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2}\cdot\frac{1}{\varrho_2}\right), \tag{6}$$

der nach Debye gemäß Formel (4) aus den beiden Anteilen besteht

$$P = P' + P'', \tag{7}$$

wo

$$P' = \frac{4\pi}{3}L\gamma' \tag{8}$$

[1]) Messungen von Dielektrizitätskonstanten derartiger Gemische sind schon früher ausgeführt worden (J. C. Philip, ZS. f. phys. Chem. **24**, 18, 1897), aber ohne daß damals der Gesichtspunkt der Dipolwirkung eine Rolle spielen konnte.

von den Verschiebungselektronen und

$$P'' = \frac{4\pi}{3} L \frac{\mu^2}{3kT} \tag{9}$$

von den Dipolen herrührt.

Es wurde nun durch Messung der Dielektrizitätskonstanten ε und ε_1 nach dem Nernstschen Verfahren der Wert P nach (6) bei konstanter Temperatur als Funktion von c bestimmt, und diese Meßreihen wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Teilweise wurde für ein und denselben Stoff das Lösungsmittel variiert.

Die Messungen erstrecken sich auf fünf verschiedene Alkohole, sowie Nitrobenzol, Pyridin und Äther. Als Lösungsmittel wurde im allgemeinen Benzol benutzt, zur Kontrolle außerdem Toluol und Schwefelkohlenstoff.

In den Kolumnen der nachstehenden Tabellen sind der Reihe nach aufgeführt: die Temperatur t, die in Gewichtsprozenten ausgedrückte Konzentration c des gelösten Stoffes, die Dichte ϱ der Lösung, die Dielektrizitätskonstante ε, die Anzahl der im Liter gelösten Mole $N = \frac{1000\, c\, \varrho}{M_1}$, die nach Formel (6) berechnete Molekularpolarisation P des gelösten Stoffes und schließlich der Dipolanteil P'' dieser Molekularpolarisation, der aus P erhalten wird, wenn man den aus optischen Messungen berechneten Anteil P' der quasielastisch gebundenen Elektronen abzieht.

Der Anteil P' läßt sich in bekannter Weise durch die Überlegung erschließen, daß bei den hohen Frequenzen der Lichtschwingungen die Polarisation nur noch durch die Verschiebungselektronen bewirkt wird. Extrapoliert man daher die Dispersionskurve aus dem optischen Gebiet auf die Frequenz Null, so gilt für den so gefundenen Wert des Brechungsindex n_0 nach (4) die Beziehung

$$P' = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \frac{M_1}{\varrho_1}. \tag{10}$$

Dieses Verfahren ist allerdings insofern unsicher, als man bei der Extrapolation über ein Spektralgebiet hinweg muß, in dem möglicherweise Absorptionen stattfinden, die durch ultrarote Eigenschwingungen bedingt sind, und infolgedessen der wahre Wert von n_0 größer ist als der durch Extrapolation gewonnene.

Für die Schlüsse, welche aus der Veränderlichkeit der Molekularpolarisation mit der Temperatur und Dichte gezogen werden, ist dies ohne Belang, da P' von diesen Größen unabhängig angenommen werden

Tabelle 1. Nitrobenzol in Benzol. $P' = 33\ cm^3$.

t	c	ϱ	ε	N	P	P''
24°	0	0,874	2,261	0	—	—
	3,12	0,881	2,700	0,22	324	291
	6,45	0,890	3,200	0,47	303	270
	11,65	0,905	4,041	0,86	271	238
	29,72	0,951	7,442	2,30	199	166
	100	1,210	36,72	9,83	94	61
45°	0	0,854	2,228	0	—	—
	3,70	0,862	2,671	0,26	291	258
	6,85	0,870	3,121	0,48	286	253
	11,92	0,884	3,890	0,86	264	231
	30,01	0,935	7,000	2,28	196	163
	100	1,188	32,68	9,65	94,4	61,4
65°	0	0,833	2,185	0	—	—
	4,25	0,846	2,670	0,29	282	249
	7,13	0,855	3,060	0,49	275	242
	12,10	0,870	3,771	0,85	249	216
	31,45	0,917	6,540	2,34	186	153
	100	1,170	29,04	9,52	95	62

Tabelle 2. Nitrobenzol in Toluol. $P' = 33\ cm^3$.

t	c	ϱ	ε	N	P	P''
24°	0	0,863	2,380	0	—	—
	3,41	0,872	2,880	0,24	321	288
	5,37	0,877	3,160	0,39	300	267
	10,73	0,890	3,940	0,78	264	231
	19,88	0,915	5,592	1,48	228	195
	28,35	0,941	7,261	2,17	198	165
	50,02	1,010	12,23	4,10	148	115
	100	1,210	36,72	9,83	94	61
100°	0	0,785	2,204	0	—	—
	4,21	0,797	2,609	0,27	259	226
	5,80	0,801	2,780	0,38	257	224
	11,58	0,817	3,412	0,77	238	205
	21,42	0,838	4,745	1,46	216	183
	30,20	0,870	5,985	2,14	188	155
	52,86	0,942	9,830	4,06	144	111
	100	1,122	22,20	9,12	96	63

Tabelle 3. Nitrobenzol in Schwefelkohlenstoff. $P' = 33\ cm^3$.

t	c	ϱ	ε	N	P	P''
24°	0	1,246	2,618	0	—	—
	5,34	1,245	3,720	0,54	268	235
	10,81	1,244	5,045	1,10	240	207
	30,92	1,239	9,351	3,12	159	126
	100	1,210	36,72	9,83	94	61

Tabelle 4. Pyridin in Benzol. $P' = 23\ cm^3$.

t	c	ϱ	ε	N	P	P''
24°	0	0,874	2,261	0	—	—
	3,41	0,878	2,480	0,38	114,0	91,0
	5,12	0,881	2,599	0,57	112,9	89,9
	10,57	0,885	2,984	1,18	109,9	86,9
	19,70	0,893	3,715	2,22	104,8	81,8
	31,59	0,900	4,748	3,60	96,4	73,4
	100	0,982	12,41	12,42	63,8	40,8

Tabelle 5. Äther in Benzol. $P' = 23\ cm^3$.

t	c	ϱ	ε	N	P	P''
20°	0	0,878	2,270	0	—	—
	5,83	0,868	2,375	0,68	54,8	31,8
	12,00	0,858	2,483	1,39	54,2	31,2
	23,81	0,838	2,708	2,69	54,4	31,4
	50,52	0,793	3,281	5,40	55,3	32,3
	100	0,717	4,400	9,68	54,9	31,9

Tabelle 6. Propylalkohol in Benzol. $P' = 18\ cm^3$.

t	c	ϱ	ε	N	P	P''
24°	0	0,874	2,261	0	—	—
	3,15	0,871	2,412	0,46	75,3	57,3
	5,17	0,870	2,540	0,75	80,0	62,0
	9,46	0,866	2,850	1,36	85,0	67,0
	15,51	0,857	3,381	2,21	89,1	71,1
	22,09	0,855	4,295	3,14	94,8	76,8
	33,90	0,846	5,860	4,78	89,8	71,8
	100	0,802	22,15	13,35	65,4	47,4
41°	0	0,856	2,230	0	—	—
	3,19	0,852	2,362	0,45	70,5	52,5
	5,20	0,850	2,469	0,74	74,5	56,5
	9,50	0,846	2,740	1,34	80,0	62,0
	15,41	0,840	3,178	2,18	82,1	64,1
	34,00	0,825	5,251	4,67	86,0	68,0
	100	0,790	18,12	13,15	64,7	46,7
70°	0	0,828	2,185	0	—	—
	3,30	0,826	2,300	0,45	64,1	46,1
	5,21	0,825	2,382	0,72	66,9	48,9
	9,52	0,822	2,593	1,30	71,0	53,0
	15,52	0,818	2,931	2,11	73,5	55,5
	22,15	0,814	3,482	3,00	78,8	60,8
	34,20	0,807	4,631	4,60	79,7	61,7
	100	0,771	12,39	12,84	61,6	43,6

Tabelle 7. Propylalkohol in Toluol. $P' = 18\ cm^3$.

t	c	ϱ	ε	N	P	P''
24°	0	0,863	2,373	0	—	—
	3,54	0,861	2,531	0,51	70,0	52,0
	6,51	0,859	2,703	0,93	75,2	57,2
	9,76	0,857	2,921	1,39	78,4	60,4
	17,81	0,852	3,722	2,53	87,6	69,6
	25,20	0,847	4,704	3,55	90,6	72,6
	33,75	0,842	5,431	4,73	83,2	65,2
	100	0,802	22,15	13,35	65,4	47,4

Tabelle 8. n-Butylalkohol in Benzol. $P' = 21\ cm^3$.

t	c	ϱ	ε	N	P	P''
20°	0	0,878	2,270	0	—	—
	4,48	0,877	2,452	0,53	80,0	59,0
	9,97	0,873	2,703	1,17	81,6	60,6
	15,61	0,868	3,071	1,83	87,6	66,6
	25,18	0,861	3,979	2,93	95,7	74,7
	33,38	0,854	5,022	3,85	98,8	77,8
	45,72	0,846	6,701	5,22	95,6	74,6
	100	0,821	19,2	11,1	77,4	56,4

Tabelle 9. Isobutylalkohol in Benzol. $P' = 21\ cm^3$.

t	c	ϱ	ε	N	P	P''
20°	0	0,878	2,270	0	—	—
	5,21	0,875	2,494	0,62	83,9	62,9
	10,64	0,869	2,742	1,25	85,0	64,0
	20,01	0,861	3,410	2,34	91,4	70,4
	35,42	0,854	5,083	4,10	96,1	75,1
	100	0,806	20,2	10,97	79,7	58,7

Tabelle 10. Amylalkohol (Dimethyläthylcarbinol) in Benzol. $P' = 13\ cm^3$.

t	c	ϱ	ε	N	P	P''
24°	0	0,874	2,261	0	—	—
	3,10	0,871	2,350	0,31	80,0	67,0
	5,15	0,869	2,400	0,51	77,0	64,0
	10,21	0,865	2,531	1,00	74,7	61,7
	35,18	0,844	3,180	3,37	69,9	56,9
	50,22	0,836	3,579	4,77	67,6	54,6
	100	0,809	5,849	9,19	67,2	54,2

Tabelle 11. Isoamylalkohol in Benzol. $P' = 13\,\text{cm}^3$.

t	c	ϱ	ε	N	P	P''
18°	0	0,880	2,273	0	—	—
	3,32	0,876	2,392	0,33	91,5	78,5
	6,78	0,873	2,605	0,67	108,6	95,6
	11,11	0,869	2,828	1,10	107,4	94,4
	20,21	0,862	3,265	1,98	99,8	86,8
	32,52	0,853	4,110	3,15	99,8	86,8
	49,92	0,841	7,705	4,77	115,1	102,1
	73,10	0,824	14,21	6,84	108,2	95,2
	100	0,807	14,79	9,16	89,7	76,7
64°	0	0,843	2,190	0	—	—
	4,02	0,840	2,296	0,38	78,5	65,5
	7,62	0,838	2,427	0,72	85,0	72,0
	12,21	0,834	2,661	1,16	94,7	81,7
	20,89	0,829	3,168	1,97	100,9	87,9
	33,41	0,822	3,535	3,12	87,7	74,7
	50,53	0,812	5,542	4,66	100,2	87,2
	74,82	0,799	10,42	6,79	101,7	88,7
	100	0,787	11,95	8,94	87,8	74,8

darf, also P und P'' sich nur um eine Konstante unterscheiden. Die abgezogenen Werte P' sind den Überschriften der Tabellen beigefügt. In den Fig. 1 und 3 bis 5 sind die P''-Werte als Funktion der Molzahl N im Liter dargestellt.

Diskussion der Resultate.

a) Die Abhängigkeit von der Konzentration. Die Kurven *a* bis *h* in Fig. 1 besagen zunächst, daß nach den oben dargelegten Vorstellungen bei allen untersuchten Stoffen außer beim Äther Assoziationen vorliegen. Dies Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß von allen jenen Stoffen, wenn man die Abhängigkeit der Molekularpolarisation der reinen Flüssigkeit von der Temperatur berechnet, auch nur der Äther die Debyesche Formel (4) erfüllt. Es deckt sich außerdem hinsichtlich des Äthers und der Alkohole mit dem aus dem Eötvösschen Gesetz gewonnenen, dagegen widerspricht es diesem Gesetz hinsichtlich des Nitrobenzols und des Pyridins, die jenem zufolge zu den nicht assoziierenden Substanzen gerechnet werden.

Es fragt sich nun weiter, wie der recht eigenartige Verlauf der einzelnen P''-Werte in Abhängigkeit von der Molzahl erklärt werden kann. Macht man die vereinfachende Annahme, daß bei den einzelnen Dipolen der Polabstand klein sei gegenüber den Moleküldimensionen, so hängen die gegenseitigen Kräfte der Moleküle nur noch von dem Moment μ

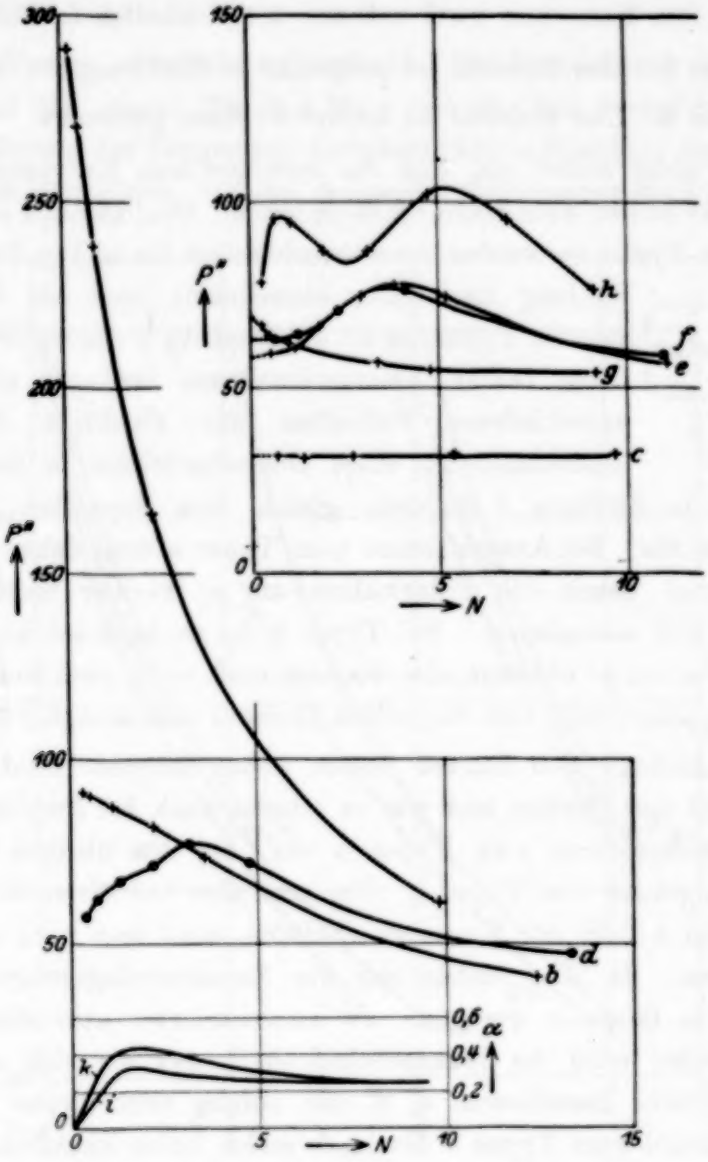


Fig. 1. *a* bis *h* Dipolanteil P'' der Molekularpolarisation in Abhängigkeit von der Molzahl N im Liter. Lösungsmittel Benzol.

a Nitrobenzol 24°; *e* *n*-Butylalkohol 20°;
b Pyridin 24°; *f* Isobutylalkohol 20°;
c Äther 20°; *g* Amylalkohol (Dimethyläthylcarbinol) 24°;
d Propylalkohol 24°; *h* Isoamylalkohol 18°;

i, *k* Temperaturkoeffizient α von $\frac{P'' T}{273}$ für Nitrobenzol;

i in Benzol zwischen 24 und 65°;
k in Toluol zwischen 24 und 100°.

der Dipole ab. Für die Gestalt des Moleküls und die Orientierung des Dipols in ihm kann man zwei extreme Möglichkeiten annehmen:

Typus 1: Das Molekül ist gestreckt in Richtung der Polachse.

Typus 2: Das Molekül ist senkrecht dazu gestreckt.

Man sieht sofort ein, daß die verschiedenen Kurventypen sich mit Hilfe dieser beiden Annahmen erklären lassen. Sind nämlich zwei Moleküle vom ersten Typus, so werden sie wahrscheinlich die in Fig. 2a gezeichnete Stellung zueinander einnehmen; sind sie dagegen vom zweiten Typus, so ist die Stellung *b* die wahrscheinlichere. Diese beiden Assoziationstypen bedingen aber ein ganz verschiedenes Verhalten der Funktion $P''(N)$. Das Gesamtmoment eines Doppelmoleküls in Stellung *a* ist gleich 0, in Stellung *b* dagegen gleich dem doppelten Moment des Einzelmoleküls. Bei Assoziationen vom Typus *a* muß daher das mittlere Moment und damit die Polarisation um so kleiner werden, je mehr Moleküle sich assoziieren. Bei Typus *b* ist zu berücksichtigen, daß die Polarisation von μ^2 abhängt, also wachsen muß, wenn zwei Moleküle sich zu einem Doppelmolekül vom doppelten Moment zusammenlegen.

a b

Fig. 2.

Die Anfänge der Kurven lassen daher folgende Deutung zu: Bei Nitrobenzol und Pyridin und wie es scheint auch bei Amylalkohol liegen Assoziationskomplexe vom Typus *a* vor, bei den übrigen untersuchten Alkoholen solche vom Typus *b*. Um nun aber bei diesen Alkoholen den nachherigen Abfall der Kurve zu erklären, muß man noch einen Schritt weitergehen: Es sind bisher nur die Zusammenlagerungen je zweier Moleküle in Betracht gezogen. Je konzentrierter aber die Lösung ist, um so größer wird die Wahrscheinlichkeit, daß sie sich zu mehreren, etwa zu dreien assoziieren, d. h. nur solche vom Typus *b*, denn ein Doppelmolekül vom Typus *a* übt nach außen keine merkliche elektrische Wirkung mehr aus, gibt also keine Veranlassung zu weiteren Molekülanlagerungen. Für drei Moleküle ist die wahrscheinlichste Lage nicht mehr die, daß sie sich kettenartig aneinander hängen, sondern die drei Dipole werden sich in Form eines gleichseitigen Dreieks anordnen. Das Gesamtmoment eines derartigen Komplexes ist Null. Je mehr dreifache Moleküle sich daher bilden, um so mehr muß das mittlere Moment und damit die Polarisation abnehmen.

Die Kurve beim Isoamylalkohol mit den zwei Maxima erklärt sich dadurch, daß dieser Alkohol nachweislich ein Gemisch aus wenigstens zwei Isomeren war, so daß die Kurve als Superposition zweier Kurven

zu deuten wäre, deren jede normal verläuft, ihr Maximum jedoch an verschiedener Stelle hat.

b) Die Temperaturabhängigkeit. Die Betrachtung der Kurven Fig. 3, *II* und *III*, sowie Fig. 4 *a* bis *c* und Fig. 5 *a*, *b* ergibt, daß sich diese bei Änderung der Temperatur hauptsächlich in Richtung der Ordinate verschieben in dem Sinne, daß bei steigender Temperatur die Polarisation

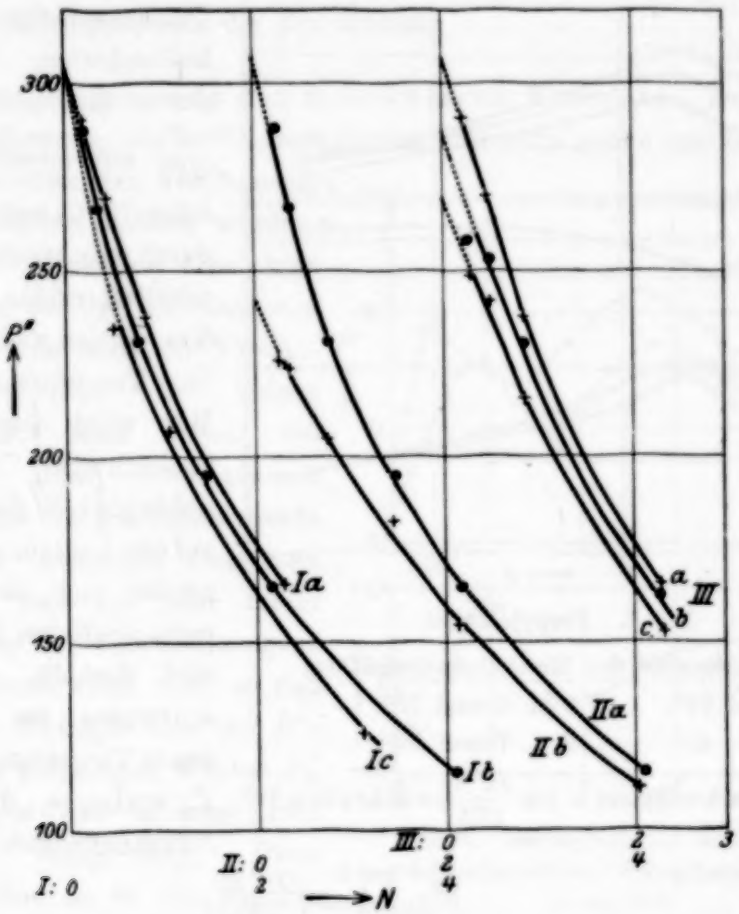


Fig. 3. Nitrobenzol. Dipolanteil der Molekularpolarisation.

Ia in Benzol 24°; *IIa* in Toluol 24°; *IIIa* in Benzol 24°;
Ib „ Toluol 24°; *IIb* „ „ 100°; *IIIb* „ „ 45°;
Ic „ CS_2 24°; *IIIc* „ „ 65°.

kleiner wird, wie es die Debyesche Formel (4) ganz unabhängig von dem Auftreten der Assoziationen fordert. Jedoch die Größe dieser Verschiebung entspricht der Formel keineswegs. Ja selbst in bezug auf die Richtung treten beim Isoamylalkohol für einzelne Konzentrationen Abweichungen auf, die auf eine gleichzeitige Abszissenverschiebung der Kurven hindeuten. Auch diese läßt sich verstehen, da bei steigender

Temperatur die Assoziation zurückgeht, während Konzentrationserhöhung sie vermehrt, was einer Abszissenverschiebung bei höherer Temperatur nach rechts entspricht.

Ein klareres Bild von den vorliegenden Verhältnissen bekommt man auf folgende Weise. Nach Formel (9) ist der Dipolanteil der Polarisation der absoluten Temperatur T umgekehrt proportional. Dementsprechend sind die beobachteten P''-Werte durch Multiplikation mit $\frac{T}{273}$ auf dieselbe Temperatur (0° C) reduziert, wodurch man konstante Werte erhalten müßte, wenn die Assoziation sich nicht mit der Temperatur änderte. Man wird also aus der beobachteten Temperaturabhängigkeit dieser Werte auf die Änderung der Assoziation mit der Temperatur schließen können. Es sind deshalb, wo Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen T_1 und T_2 vorliegen, die Temperaturkoeffizienten

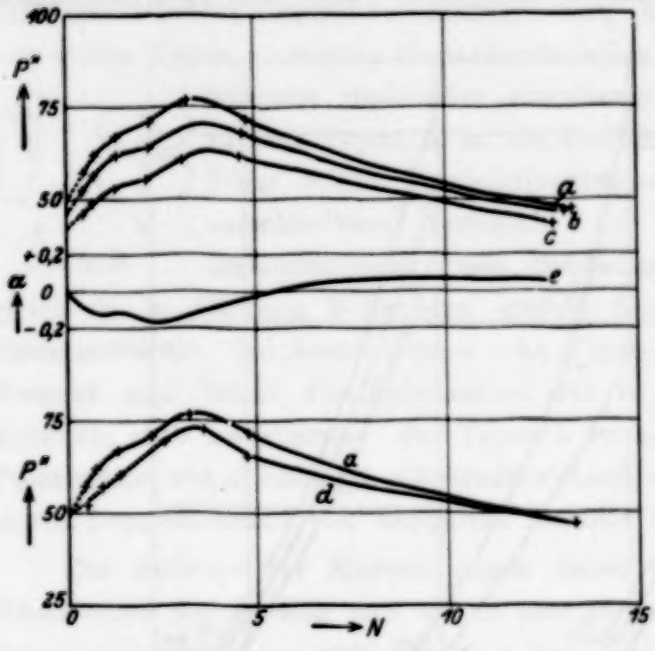


Fig. 4. Propylalkohol.

a bis *d* Dipolanteil der Molekularpolarisation;
a in Benzol 24°; *c* in Benzol 70°;
b „ „ 41°; *d* „ Toluol 24°;
e Temperaturkoeffizient α von $\frac{P''T}{273}$ zwischen 24 u. 70°.

$$\alpha = \frac{\left(\frac{P''T}{273}\right)_2 - \left(\frac{P''T}{273}\right)_1}{T_2 - T_1}$$

gebildet und als Funktion der Molzahl N im Liter in den Figuren aufgetragen, in Fig. 1, *i*, *k* für Nitrobenzol in Benzol zwischen 24 und 65° und in Toluol zwischen 24 und 100°, dann in Fig. 4 e für Propylalkohol in Benzol zwischen 24 und 70° und in Fig. 5 c für Isoamylalkohol in Benzol zwischen 18 und 64°. Jetzt ergibt sich ganz klar: Bei den Konzentrationen, die aufsteigenden Ästen der P''-Kurven entsprechen, ist der Temperaturkoeffizient negativ, d. h. das mittlere Moment nimmt mit wachsender Temperatur ab. Umgekehrt entspricht den absteigenden Ästen

ein positiver Temperaturkoeffizient, d. h. eine Zunahme des mittleren Dipolmomentes mit der Temperatur.

Dieses Ergebnis fügt sich zwanglos der zugrunde gelegten Auffassung. Ob die P''-Kurven steigen oder fallen, hängt davon ab, welcher Typus der Assoziationen gebildet wird. Aber allemal muß eine Temperatursteigerung infolge der heftigeren Molekularstöße den Assoziationsgrad vermindern, also den entgegengesetzten Einfluß ausüben, wie eine Zunahme der Konzentration, die ihn erhöht.

c) Die Berechnung der molekularen Momente. Zur Berechnung der Momente der nicht assoziierten Moleküle gehen wir davon aus, daß bei zunehmender Verdünnung die Assoziationen seltener werden. Allerdings zeigt der Charakter der Kurven, daß die Assoziationen bereits bei den höchsten Verdünnungen beginnen. Bei keiner Kurve außer beim Äther, wo überhaupt keine Assoziationen vorliegen, ist die Anfangstangente horizontal. Immerhin kann man annehmen, daß bei sehr hoher Verdünnung der Assoziationsgrad verschwindend klein wird, so daß man durch Extrapolation der P''-Kurven zu denjenigen Werten P_0'' gelangt, die den unassoziierten Molekülen entsprechen. Diese Extrapolation ist in den Figuren gestrichelt ausgeführt, und zwar so, daß die Werte $P_0'' T$ für die verschiedenen Temperaturen übereinstimmen, wie es Formel (9) verlangt. Man sieht, daß dies geschehen kann, ohne den Beobachtungen irgendwie Zwang anzutun, besonders wenn man bedenkt, daß die Messungen bei kleinen Konzentrationen naturgemäß am unsichersten sind, da die Polarisation durch eine Differenzbestimmung gefunden wird. Auch die Beobachtungen mit verschiedenen Lösungsmitteln (Fig. 3, *I* und Fig. 4 *a*, *d*) lassen sich mit der Annahme eines gemeinsamen P_0''-Wertes in Einklang bringen, wenn auch das Lösungs-

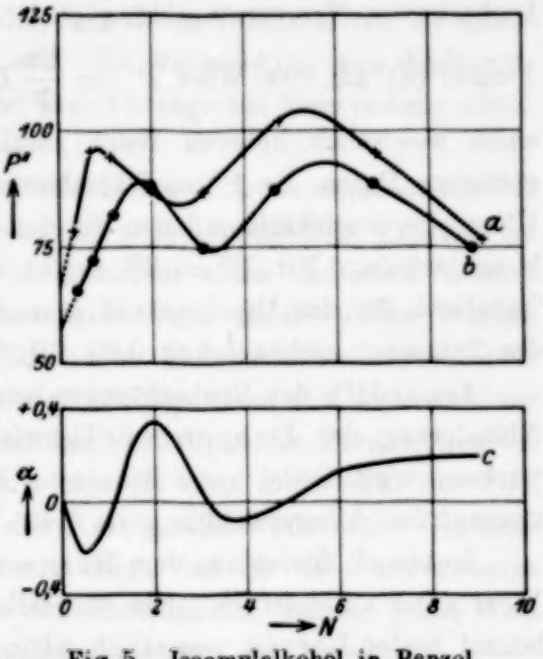


Fig. 5. Isoamylalkohol in Benzol.
a und *b* Dipolanteil der Molekularpolarisation; *a* bei 18°; *b* bei 64°;
c Temperaturkoeffizient α von $\frac{P'' T}{273}$ zwischen 18 und 64°.

mittel auf die Assoziationsbildung bei höheren Konzentrationen nicht ganz ohne Einfluß ist.

Aus den extrapolierten P_0''-Werten sind nach (9) die in Tabelle 12 zusammengestellten Werte für das Dipolmoment der nicht assoziierten Moleküle berechnet.

Tabelle 12.

Nitrobenzol . .	$\mu = 3{,}84 \cdot 10^{-18}$	Isobutylalkohol	$\mu = 1{,}72 \cdot 10^{-18}$
Pyridin	$2{,}11 \cdot 10^{-18}$	Amylalkohol (Dimethyl-äthylcarbinol) . . .	$1{,}83 \cdot 10^{-18}$
Äther	$1{,}22 \cdot 10^{-18}$	Isoamylalkohol	$1{,}76 \cdot 10^{-18}$
Propylalkohol .	$1{,}53 \cdot 10^{-18}$		
Butylalkohol .	$1{,}65 \cdot 10^{-18}$		

Bei Äther, wo keine Assoziationen vorliegen, läßt sich aus der beobachteten Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation P nach Formel (4) auf den Wert $P' = \frac{4\pi}{3} L\gamma'$ schließen. Dabei erhält man einen wesentlich höheren Wert, nämlich $P' = 38\,\text{cm}^3$[1]), als aus den optischen Daten, die $P' = 23\,\text{cm}^3$ ergeben, was man auf Absorption im Ultraroten zurückführen kann, die den optischen Wert zu klein ausfallen lassen würde. Mit $P' = 38$ ergibt sich aus den Beobachtungen von Tabelle 5 für das Dipolmoment $\mu = 0{,}88 \cdot 10^{-18}$, während Debye aus der Temperaturabhängigkeit $0{,}84 \cdot 10^{-18}$ erhält.

Isnardi[2]), der Beobachtungen anstellt zur Prüfung der Gansschen Abänderung der Debyeschen Theorie, die bei tieferen Temperaturen wirksam wird, findet unter Benutzung des optischen Wertes P' als Dipolmoment des Äthermoleküls $\mu = 1{,}42 \cdot 10^{-18}$.

Lertes[3]) findet aus dem Bornschen Rotationseffekt für Äther den Wert $\mu = 1{,}27 \cdot 10^{-18}$. Für Amylalkohol und insbesondere für Nitrobenzol findet Lertes wesentlich kleinere Werte, als sich hier ergaben, was dem entspricht, daß seine Beobachtungen sich auf reine Substanzen beziehen, bei denen das Moment nach den Ergebnissen dieser Arbeit durch die Assoziationen herabgemindert wird.

---

[1]) Nach Debye, Handbuch der Radiologie **6**, 625.
[2]) ZS. f. Phys. **9**, 165, 1922.
[3]) Ebenda **6**, 65, 1921.

Kalkspatlinsen als Polarisatoren.

Von **H. Schulz** in Berlin-Zehlendorf.

(Mitteilung aus d. opt. Anstalt C. P. Goerz, Zehlendorf.)

(Eingegangen am 13. Juni 1925.)

Im Anschluß an eine Veröffentlichung über Verwendung von Kalkspatlinsen als lichtstarke Polarisatoren werden bezüglich der Leistungsfähigkeit dieser Systeme einige Behauptungen, die in der erwähnten Arbeit aufgestellt sind, bestritten und einige Angaben über den Einfluß der Korrektion gemacht.

Herr W. Schütz[1]) hat soeben, veranlaßt durch eine Patentanmeldung der Firma C. P. Goerz, Berlin, auf deren Inhalt jedoch an dieser Stelle nicht eingegangen werden soll, die Verwendung von Kalkspatlinsen als Polarisatoren erörtert und ihre Vorzüge bei Verwendung ultravioletten Lichtes hervorgehoben.

Die allgemeinen Ausführungen des Herrn Schütz hinsichtlich der Wirkungsweise sind richtig. Linsen aus doppelbrechendem Kristall, bei denen die Kristallachse oder die Achsenebene einen endlichen Winkel mit der Linsenachse bildet, im besonderen Falle einen rechten Winkel, haben für die beiden linear polarisierten Komponenten verschiedene Brennweite, und zwar beträgt für eine Kalkspatlinse mit senkrecht zur Linsenachse liegender Kristallachse das Verhältnis der Brennweiten bei Annahme von Na-Licht etwa 1,35. Dies ist aber nicht mehr der Fall, wenn man in geeigneter Weise die Kalkspatlinse mit einer Glaslinse kombiniert. Eine einfache Rechnung zeigt, daß für die verwendbaren Gläser das Brennweitenverhältnis der Kombination nahezu jeden Wert annehmen kann, nur ist bei diesen Kombinationen der Bereich

$$0{,}65 < \frac{f_e}{f_o} < 1{,}26$$

ausgeschlossen, solange der Einfluß der Dicke unberücksichtigt bleibt. Es dürfte also nicht zulässig sein, die Rubens-Woodsche Kombination als günstiger hinsichtlich der Abblendungsmöglichkeit zu bezeichnen, da man, wie oben erwähnt, in der Lage ist, das Brennweitenverhältnis nahezu beliebig zu ändern.

Im übrigen hat Herr Schütz diese Möglichkeit der Änderung des Brennweitenverhältnisses bei Verwendung zweier Kalkspatlinsen erwähnt, und gibt an, daß bei einer solchen Kombination der Verlust durch die

1) W. Schütz, ZS. f. Phys. **32**, 502—504, 1925.

notwendige Abblendung kleiner ist, als bei einer einfachen Kalkspatlinse. Der dann gemachte Schluß, daß ein für eine bestimmte Wellenlänge berechnetes System für alle Wellenlängen verwendet werden kann, ist aber keinesfalls zulässig. Die sphärischen und chromatischen Abweichungen werden für eine der polarisierten Komponenten im allgemeinen so groß, daß von einer auch nur einigermaßen vollkommenen Ausblendung keine Rede sein kann. Solange es sich freilich um rein qualitative Arbeiten handelt, ist der Korrektionszustand nicht besonders wichtig. Sobald man aber quantitative Messungen machen will, den Linsenpolarisator also beispielsweise für Polarisationsapparate verwenden will, ist man gezwungen, den Korrektionszustand als ausschlaggebenden Faktor zu berücksichtigen. Gerade hierbei treten aber nicht unerhebliche Schwierigkeiten auf, wenn man sich auf einfache Systeme beschränkt. Es hat sich gezeigt, daß aber auch diese Schwierigkeiten überwunden werden können, und daß sogar die Chromasie für größere Wellenlängenbereiche praktisch aufgehoben werden kann. Diese Erkenntnis aber ist notwendig, wenn man die bisher üblichen Polarisationsprismen durch Kalkspatlinsen ersetzen will, ohne daß durch unvollständige Polarisation Nachteile entstehen, die den unleugbaren Vorteil der Lichtstärke aufheben.

Über die Einzelheiten wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Optische Anstalt C. P. Goerz, A. G., Juni 1925.

Elastische Nachwirkung und Plastizität.

Von **Richard Becker** in Berlin-Grunewald.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1925.)

Es wird gezeigt, daß die Boltzmannsche Theorie der elastischen Nachwirkung in ihrer allgemeinsten Form abgeleitet werden kann aus der Annahme einer plastischen Inhomogenität des Materials, wenn man annimmt, daß die Plastizität besteht in einer der Kraft proportionalen Fließgeschwindigkeit. Da jedoch die Plastizität der Metalle sicher nicht diesem Gesetz folgt, ergibt sich die Notwendigkeit einer Modifikation der Boltzmannschen Theorie. Diese Abänderung wird durchgeführt unter der Annahme, daß das Fließen von Metallen in einzelnen, durch Wahrscheinlichkeitsgesetze geregelten diskreten Sprüngen erfolgt. Die Konsequenzen dieser Annahme werden in einigen der experimentellen Prüfung zugänglichen Fällen ausgewertet. — Inhalt: I. Die Boltzmannsche Theorie. II. Plastische Inhomogenität als Ursache der Nachwirkung. III. Quantitative Durchführung der v. Wartenbergschen Theorie. IV. Versuch einer Berücksichtigung der wirklichen plastischen Eigenschaften von Metallen.

Einleitung.

Wir verdanken L. Boltzmann eine der Wirklichkeit in wesentlichen Zügen gerecht werdende phänomenologische Theorie der elastischen Nachwirkung. Die Nachwirkung kann danach gedeutet werden als eine Art Erinnerungsvermögen des Materials an seine früheren Erlebnisse. Während man früher die Nachwirkung als eine selbständige Eigenschaft der betreffenden Körper ansah, faßt man sie neuerdings in der Regel auf als einen Spezialfall der Plastizität, welcher immer dann zu erwarten ist, wenn das Material „plastisch inhomogen“ ist, d. h. wenn der Körper regellos zusammengesetzt ist aus sehr vielen und plastisch verschiedenartigen Teilgebieten (aus „harten“ und „weichen“ Teilen). Es ist mehrfach — und insbesondere durch v. Wartenberg — ausgeführt worden, wie man von dieser Annahme aus qualitativ die Nachwirkungsphänomene verstehen kann. In der vorliegenden Arbeit wird zunächst eine quantitative Ableitung der Boltzmannschen Theorie aus dieser Vorstellung heraus gegeben, welche übrigens implizite bereits in einer viel älteren und von ganz anderen Anschauungen ausgehenden Arbeit von Wiechert enthalten ist. Dabei ist es natürlich nötig, die „Plastizität“ der Teilgebiete irgendwie formelmäßig zu charakterisieren. Es zeigt sich nun, daß man gerade dann zur Boltzmannschen Formel geführt wird, wenn man die Plastizität beschreiben kann als eine der wirkenden Kraft proportionale Fließgeschwindigkeit. Nun kann diese Beschreibung vielleicht zutreffen für manche amorphen Substanzen, sie ist aber sicher ganz falsch

bei Kristallen und vor allem bei Metallen in hinreichender Entfernung vom Schmelzpunkt. Es wird daher weiterhin versucht, die Plastizität der Metalle in einer der Wirklichkeit besser entsprechenden Weise zu kennzeichnen. Man gelangt dadurch zu Ausdrücken für die Nachwirkung, welche zwar beim einfachen Be- und Entlastungsversuch mit Boltzmann übereinstimmen, dagegen ergeben sich beim Überlagerungs- und Schwingungsversuch charakteristische und experimentell gut prüfbare Abweichungen von den Forderungen der Boltzmannschen Theorie in einem Sinne, welcher mit älteren Messungen von Jordan und Sieg übereinstimmt.

I. Die Boltzmannsche Theorie.

Nach L. Boltzmann[1]) läßt sich die Erscheinung der elastischen Nachwirkung allgemein in folgender Weise beschreiben:

Auf einen elastischen Körper wirke eine als Funktion der Zeit vorgegebene Kraft $P(t)$. Die zugehörige Deformation y sei die der Kraftwirkung entsprechende Änderung derjenigen Koordinate des Körpers, deren Differential dy, multipliziert mit P, die von jener Kraft auf dem Weg dy geleistete Arbeit ergibt. Sieht man von Trägheitskräften ab, so ist nach der Elektrizitätstheorie (Hookesches Gesetz)

$$y(t) = \frac{F}{E} P(t),$$

wo F einen Formfaktor und E einen Elastizitätsmodul bedeutet. In jedem Augenblick ist also y von P nur um einen konstanten Faktor verschieden. Bei einem nachwirkenden Körper jedoch ist y nicht allein durch den Momentanwert von P gegeben, sondern auch durch alle früheren Werte der Kraft mitbestimmt; der Einfluß einer zur Zeit ϑ wirkenden Kraft $P(\vartheta)$ ist dabei um so größer, je länger diese Kraft einwirkte, und um so kleiner, je weiter die Wirkung dieser Kraft zeitlich zurückliegt. Hat jene Kraft während der Zeit $d\vartheta$ eingewirkt, so ist also ihr Einfluß auf den Momentanwert von y zu setzen gleich

$$\frac{F}{E} \cdot \beta P(\vartheta) \cdot \varphi(t - \vartheta) d\vartheta.$$

Hier bedeutet die dimensionslose Zahl β eine Konstante, welche die absolute Größe der Nachwirkung kennzeichnet (Nachwirkungskonstante) und welche stets klein gegen 1 ist. $\varphi(t - \vartheta)$ ist die Nachwirkungsfunktion von der Dimension t^{-1}, welche für das zeitliche Abklingen des

[1]) Boltzmann, Ann. d. Phys., Erg.-Bd. **7**, 624, 1876 (Ges. Abh. I, Nr. 30); Derselbe, Wien. Ber. **76**, 815, 1877 (Ges. Abh. II, Nr. 43).

Erinnerungsvermögens maßgebend ist und häufig für weite Bereiche ihres Arguments etwa durch $\frac{1}{t-\vartheta}$ wiedergegeben werden kann. Durch Summation über alle früheren Kräfte erhält man den zeitlichen Verlauf von y unter Berücksichtigung der Nachwirkung:

$$y(t) = \frac{F}{E}\left[P(t) + \beta \int_{-\infty}^{t} P(\vartheta)\, \varphi(t-\vartheta)\, d\vartheta\right]$$

Unter Einführung der Vergangenheit $\omega = t - \vartheta$ also:

$$y(t) = \frac{F}{E}\left[P(t) + \beta \int_{0}^{\infty} P(t-\omega)\, \varphi(\omega)\, d\omega\right]. \qquad (1)$$

Das Integral erstreckt sich von der Gegenwart ($\omega = 0$) rückwärts in die Vergangenheit.

Übrigens gibt Boltzmann in seinen Formeln umgekehrt den zeitlichen Verlauf der Kraft $P(t)$ als Funktion von einem vorgeschriebenen Verlauf der Deformation $y(t)$. Man erhält somit die ursprüngliche Boltzmannsche Formel durch Auflösen von (1) nach P, was ohne weiteres möglich ist, wenn man die Lösung zunächst in der unbestimmten Form

$$P(t) = P_0(t) + \beta P_1(t) + \beta^2 P_2(t) + \cdots$$

in (1) einführt und die mit der gleichen Potenz von β multiplizierten Glieder einander gleichsetzt. Bei der Kleinheit der Nachwirkungserscheinungen kann man Glieder der Ordnung β^2 vernachlässigen und erhält dann genau die Boltzmannsche Form

$$P(t) = \frac{E}{F}\left[y(t) - \beta \int_{0}^{\infty} y(t-\omega)\, \varphi(\omega)\, d\omega\right]^{1}). \qquad (1\,a)$$

---

[1]) Volterra (Drei Vorlesungen usw., Leipzig 1914, S. 159 f.) weist darauf hin, daß der Boltzmannsche Ansatz mathematisch aufgefaßt werden kann als das erste Glied einer allgemeinen Entwicklung, deren höhere Glieder sich als zweifache, dreifache usw. Integrale über die Vergangenheit darstellen lassen, also etwa die Form haben:

$$\beta' \iint P_{\vartheta_1} P_{\vartheta_2} \varphi(\vartheta_1, \vartheta_2 t)\, d\vartheta_1\, d\vartheta_2$$

$$+ \beta'' \iiint P_{\vartheta_1} P_{\vartheta_2} P_{\vartheta_3} \varphi(\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3, t)\, d\vartheta_1\, d\vartheta_2\, d\vartheta_3 + \cdots$$

Die im weiteren Verlauf dieser Arbeit vorgeschlagene Erweiterung der Boltzmannschen Theorie wird zwar in einer formal völlig abweichenden Weise vorgenommen werden, dürfte aber trotzdem vielleicht als eine spezielle physikalische Ausführung des Volterraschen Ansatzes gedeutet werden. — Eine einfache experimentelle Prüfung des linearen Charakters der Boltzmannschen Formel bietet der im folgenden unter C angedeutete „Überlagerungsversuch".

Wir stellen zunächst einige einfache Anwendungen von (1) zusammen, die auch zur experimentellen Bestimmung der Nachwirkungsfunktion $\varphi(\omega)$ dienen können.

A. Belastungsversuch.

$$P(t) = 0 \text{ bis } t = 0$$
$$P(t) = \text{const} = P \text{ von } t = 0 \text{ ab.}$$

Dann wird nach (1) für $t > 0$

$$y(t) = \frac{F}{E} P\left[1 + \beta \int_0^t \varphi(\omega)\, d\omega\right].$$

Für das hier auftretende Integral führen wir die späterhin oft benutzte Bezeichnung

$$\psi(t) = \int_0^t \varphi(\omega)\, d\omega$$

ein. $\psi(t)$ nennen wir die „Belastungsfunktion". Damit lautet also die „Belastungskurve":

$$y(t) = \frac{F}{E} P\left[1 + \beta \psi(t)\right]. \tag{2}$$

Zahlreiche Belastungsversuche haben ergeben, daß $\psi(t)$ für weite Bereiche seines Arguments sich darstellen läßt durch

$$\psi(t) \sim \ln t, \qquad \text{also} \qquad \varphi(\omega) \sim \frac{1}{\omega}. \tag{3}$$

Für extrem kleine Werte von t wird das $\ln t$-Gesetz (3) sinnlos. Es hat sich jedoch gezeigt, daß von solchen t-Werten ab, bei denen nach der vorgenommenen Belastung und Beruhigung der elastischen Schwingungen die experimentelle Aufnahme der Belastungskurve beginnen kann, das $\ln t$-Gesetz bereits mit guter Näherung erfüllt ist. Diese Unsicherheit hinsichtlich des ersten Teiles der Belastungskurve hat eine beträchtliche Schwierigkeit für eine exakte Bestimmung des Elastizitätsmoduls E zur Folge.

B. Entlastungsversuch.

$$P(t) = 0 \text{ bis } t = -t_1,$$
$$P(t) = P = \text{const von } t = -t_1 \text{ bis } t = 0,$$
$$P = 0 \text{ von } t = 0 \text{ ab.}$$

Für $t > 0$ wird jetzt nach (1):

$$y(t) = \frac{F}{E} P\beta \int_t^{t+t_1} \varphi(\omega)\, d\omega = \frac{F}{E} P\beta\left[\psi(t + t_1) - \psi(t)\right]. \tag{4}$$

Im $\ln t$-Gebiet also:

$$y(t) = \frac{F}{E} P \beta \ln \frac{t + t_1}{t}.$$

Bei Vernachlässigung von Gliedern der Ordnung β^2 kann man hier die konstante Belastung P ersetzen durch eine von $-t_1$ bis 0 vorgenommene konstante Deformation $y_0 = \frac{F}{E} P$. Für Zeiten $t \gg t_1$ erhält dann die Entlastungskurve (4a) die einfache Gestalt

$$y(t) = y_0 \beta \cdot \frac{t_1}{t},$$

welche zur Bestimmung der Konstanten β besonders bequem ist.

C. Überlagerungsversuch.

$$P(t) = 0 \text{ bis } t = 0,$$
$$P(t) = P_1 \text{ von } t = 0 \text{ bis } t = t_1,$$
$$P(t) = P_2 \text{ von } t = t_1 \text{ bis } t = t_2,$$
$$P(t) = P_1 \text{ von } t = t_2 \text{ ab.}$$

Nach (1) wird für $t > t_2$:

$$y(t) = \frac{F}{E}\left[P_1 + \beta P_1 \int_0^{t-t_2} \varphi(\omega)\, d\omega + \beta P_2 \int_{t-t_2}^{t-t_1} \varphi(\omega)\, d\omega + \beta P_1 \int_{t-t_1}^{t} \varphi(\omega)\, d\omega\right]$$

oder auch

$$y(t) = \frac{F}{E}\left[P_1[1 + \beta \psi(t)] + \beta (P_2 - P_1)[\psi(t - t_1) - \psi(t - t_2)]\right]. \quad (5)$$

Die vorübergehende Zusatzbelastung $P_2 - P_1$ zu der seit $t = 0$ wirkenden Last P_1 gibt Veranlassung zu einer normalen Entlastungskurve $(P_2 - P_1)[\psi(t - t_1) - \psi(t - t_2)]$ vom Typus (4), welche sich der im übrigen ungestörten Belastungskurve $1 + \beta \psi(t)$ überlagert.

Die Bedeutung dieses Versuches liegt darin, daß er eine wesentlich schärfere Prüfuug des Boltzmannschen Ansatzes (1) bedeutet als der einfache Be- und Entlastungsversuch. Wir werden im Abschnitt IV die Notwendigkeit einer von (1) abweichenden Fassung der Nachwirkungserscheinungen zu begründen suchen. Dabei wird sich zeigen, daß zwar die Versuche A und B auch von der neuen Fassung unverändert beschrieben werden, daß jedoch beim Überlagerungsversuch die Zusatzlast $P_2 - P_1$ außer einer überlagerten Entlastungskurve noch eine weitergehende [und von Jordan[1]) anscheinend auch beobachtete] Störung der Belastungskurve $\psi(t)$ zur Folge hat.

[1]) Jordan, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 423, 1915.

D. Periodische Beanspruchung.

$$P(t) = 0 \text{ bis } t = 0,$$
$$P(t) = A \cdot \sin \nu t \text{ von } t = 0 \text{ ab.}$$

Gleichung (1) liefert jetzt

$$y(t) = \frac{F}{E} A \left[\sin \nu t + \beta \int_0^t \sin \nu (t - \omega) \varphi(\omega) \, d\omega \right]$$

oder

$$y(t) = \frac{F}{E} A \left[\sin \nu t \left\{ 1 + \beta \int_0^t \cos \nu \omega \varphi(\omega) \, d\omega \right\} - \cos \nu t \beta \int_0^t \sin \nu \omega \varphi(\omega) \, d\omega \right].$$

Unter Vernachlässigung von Gliedern der Ordnung β^2 und mit den Abkürzungen

$$\alpha = \beta \int_0^t \cos \nu \omega \varphi(\omega) \, d\omega \quad \text{und} \quad \zeta = \beta \int_0^t \sin \nu \omega \varphi(\omega) \, d\omega \tag{6}$$

läßt sich dafür schreiben:

$$y(t) = \frac{F}{E} A (1 + \alpha) \cdot \sin (\nu t - \zeta). \tag{7}$$

Wegen des Charakters der Nachwirkungsfunktion $\varphi(\omega)$ sind die Größen α und ζ für hinreichend große Werte von t praktisch nicht mehr von t abhängig[1]). Die Nachwirkung hat also zur Folge, daß die von der periodischen Kraft erzwungene Bewegung eine um den Faktor $1 + \alpha$ vergrößerte Amplitude besitzt und in der Phase um den Winkel ζ verzögert ist. Dieses Verhalten läßt sich auch so beschreiben: Die Substanz zeigt einen „scheinbaren Elastizitätsmodul"

$$E^{**} = \frac{E}{1 + \alpha} \tag{8}$$

und absorbiert bei jeder Periode eine Energiemenge:

$$\varepsilon = \int_0^{2\pi/\nu} P \frac{dy}{dt} \, dt = A^2 \frac{F(1 + \alpha)}{E} \int_0^{2\pi/\nu} \sin \nu t \cos (\nu t - \zeta) \, dt,$$

also bei Vernachlässigung der Ordnung β^2:

$$\varepsilon = A^2 \frac{F}{E} \pi \zeta = y_0^2 \cdot \frac{E}{F} \pi \zeta, \tag{9}$$

[1]) Vgl. etwa die ausführlichere Berechnung bei Bennewitz l. c.

wo bei dieser Näherung $y_0 = A\frac{F}{E}$ die Amplitude der Deformation (7) bedeutet.

Im mechanischen Gebiet besteht die wichtigste Anwendung der Formeln (8) und (9) in einer Berechnung der Schwingungsdauer und Dämpfung von freien elastischen Schwingungen. Dabei treten die Trägheitskräfte der in Bewegung gesetzten Massen an die Stelle der oben benutzten periodischen Kraft. Die durch (8) gegebene scheinbare Vergrößerung des Elastizitätsmoduls wird sich dabei durch eine Vergrößerung der Schwingungsdauer und der Energieverlust (9) durch eine Dämpfung der Schwingungen bemerkbar machen. Besonders der letztere Einfluß ist mehrfach Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen. Man erhält die Dämpfung der Schwingung einfach aus der Tatsache, daß Schwingungsenergie W und Amplitude y_0 verknüpft sind durch die Beziehung

$$W = \frac{1}{2}\frac{E}{F}y_0^2.$$

Eine Abnahme ε der Energie W ist also mit einer Verkleinerung δy_0 der Amplitude verknüpft durch die Beziehung $\frac{\delta y_0}{y_0} = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{W}$.

Das „logarithmische Dekrement“ $\Delta = \delta y_0/y_0$ der Schwingung ist daher nach (9) und (6) gegeben durch

$$\Delta = \pi\zeta = \pi\beta\int_0^\infty \sin\nu\omega\,\varphi(\omega)\,d\omega. \tag{10}$$

Bei Gültigkeit[1]) von (3): $\varphi(\omega) \sim \frac{1}{\omega}$ wird das Integral $= \frac{\pi}{2}$ und

$$\Delta = \beta\frac{\pi^2}{2}. \tag{10a}$$

Eine wichtige experimentelle Prüfung der Boltzmannschen Theorie besteht darin, daß man aus einer statischen Messung vom Typus A oder B die Größe β bestimmt und die nach (10a) berechnete Dämpfung einer freien Schwingung mit der Beobachtung vergleicht. Dieser Versuch

[1]) Da Gleichung (3) sicher nicht bis $\varphi = 0$ gültig ist, bedarf der Wert (10a) noch einer Korrektur [vgl. weiter unten Formel (26)], die jedoch bei langsamen Schwingungen nicht wesentlich ist.

führte in mehreren Fällen zu einer erfreulichen Bestätigung der Theorie, nämlich bei Torsionsschwingungen [Boltzmann][1]) und Biegungsschwingungen [Bennewitz][2]). Auch im Gebiet der magnetischen Erregung von Eisen und der elektrischen Polarisation von Isoliermaterial konnte Jordan[3]) zeigen, daß die Energieverluste bei periodischer Erregung sich quantitativ aus statischen Nachwirkungserscheinungen vom Typus A in genau analoger Weise vorausberechnen lassen.

Die später aufgestellten Theorien von Wiechert[4]) und Bennewitz[2]) sind, insoweit sie eine Beschreibung der beobachteten Erscheinungen geben, mit der Boltzmannschen identisch.

Auf die Wiechertsche Theorie werden wir später noch kurz zurückkommen. Für die Theorie von Bennewitz ist der folgende Umstand charakteristisch: Wenn man etwa nach Gleichung (2) den Elastizitätsmodul E der Substanz bestimmen will, so hat man im Moment $t = 0$ die Last P anzubringen und in diesem selben Augenblick die Deformation y abzulesen. Tatsächlich braucht man aber eine endliche Zeit zum Anbringen der vollen Last und kann erst danach mit der Ablesung beginnen; dann ist aber bereits so viel Zeit verflossen, daß y im $\ln t$-Gebiet angekommen ist, wo die zeitliche Änderung von y gegeben ist durch $y(t) = A + B \cdot \ln t$. Insoweit die Substanz diese Gleichung streng befolgt, lassen sich auch die Größen A und B exakt bestimmen. Unter Einführung einer ungeheuer kleinen Zeitgröße τ durch die Beziehung $A = -B \cdot \ln \tau$ kann man alsdann den beobachteten Verlauf auch beschreiben durch $y = B \ln \frac{t+\tau}{\tau}$, da τ neben jeder beobachtbaren Zeit noch ungeheuer klein ist. Bennewitz führt seine Theorie durch unter Verwendung der so empirisch ermittelten Konstanten B und τ. Elastische und Nachwirkungserscheinungen sind dadurch in seinen Formeln so innig miteinander verquickt, daß aus ihnen der einfache Grenzfall des rein elastischen Körpers erst durch einen komplizierten Grenzübergang ($B \longrightarrow 0$, $\tau \longrightarrow 0$, $B \cdot \ln \tau = \text{const}$) gewonnen werden kann. Ich werde demgegenüber die Auffassung vertreten, daß die mit der exakten Bestimmung des Elastizitätsmoduls verbundenen Schwierigkeiten rein experimenteller und nicht grundsätzlicher Art sind und daß daher die Theorie keine Veranlassung hat, deshalb auf eine prinzipielle Scheidung zwischen elastischen und Nachwirkungsgrößen zu verzichten. In diesem Sinne ist der Elastizitätsmodul vollkommen ausreichend dadurch definiert, daß man für Belastung und Ablesung eine so kurze Zeit fordert, daß innerhalb derselben die elastische Nachwirkung vernachlässigt werden kann. Mit dieser Auffassung wird die Hypothese eingeführt, daß elastische Vorgänge sich grundsätzlich in Zeiten abspielen können, die von kleinerer Größenordnung sind als die für Nachwirkungserscheinungen erforderliche Zeit. Übrigens sind die von Bennewitz erhaltenen Formeln, wie bereits bemerkt, hinsichtlich ihres erfahrungsgemäß prüfbaren Inhalts mit den Boltzmannschen identisch. Vgl. auch die anschauliche Diskussion der Bennewitzschen Formel durch Jordan, Phys. ZS. **25**, 579, 1924.

---

[1]) Boltzmann, l. c.
[2]) Bennewitz, Phys. ZS. **25**, 417, 1924.
[3]) Jordan, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 451, 1912.
[4]) Wiechert, Wied. Ann. **50**, 335, 1893.

II. Plastische Inhomogenität als Ursache der Nachwirkung.

Gegenüber den älteren Theorien, die im wesentlichen auf eine der Beobachtung entsprechende Beschreibung der Nachwirkungserscheinungen abzielten, bedeutet eine Untersuchung von v. Wartenberg[1]) einen großen Fortschritt, indem sie — wenn auch nur in qualitativer Weise — eine wirkliche physikalische Erklärung der Nachwirkung ermöglicht. Die Grundlage der v. Wartenbergschen Theorie bildet die Erfahrungstatsache, daß gut ausgebildete Einkristalle keine merkbare Nachwirkung zeigen[2]), auch dann nicht, wenn sie — wie es bei Metallen der Fall ist — viel weicher sind als das bearbeitete und strukturell deformierte Material. Eine wesentliche Vorbedingung für die Nachwirkung besteht demnach in einer plastischen Inhomogenität des Materials in dem Sinne, daß Teilchen von größerer und geringerer Deformierbarkeit regellos nebeneinander liegen[3]). Der qualitative Verlauf eines Belastungs- und Entlastungsversuchs ist bereits vollkommen verständlich, wenn man sich vorstellt, daß der Körper eine Anzahl leicht deformierbarer (plastischer) Teilchen enthält, von denen jedes einzelne umgeben ist von solchen, welche sich während der Versuchsdauer vollkommen elastisch verhalten[4]). Alsdann werden während der Belastung die am leichtesten deformierbaren Teilchen sich allmählich entspannen oder „fließen“ und damit eine langsame Verlängerung des Drahtes bewirken, da bei konstanter Gesamtbelastung die Entspannung mit einer geringen Vergrößerung der Spannung in der elastischen Umgebung verbunden ist. Der verzögerte Charakter

---

[1]) v. Wartenberg, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 113, 1918. Nach der Darstellung von v. Kármán (Enzykl. math. Wiss. IV, 4, S. 694, 1913) ist auch schon früher versucht worden, die Nachwirkung durch gewisse Inhomogenitäten der Körper zu erklären. Auch neuere Ansätze von Hencky (ZS. f. ang. Math. u. Mech. **4**, 323, 1924, und ZS. f. Metallkde. **17**, 68, 1925) bewegen sich in ähnlicher Richtung.

[2]) W und Zn nach v. Wartenberg (l. c.) und Schönborn (ZS. f. Phys. **8**, 377, 1922). Quarz nach Joffé, Ann. d. Phys. **20**, 919, 1906; ferner Masing und Polanyi, Erg. d. ex. Naturw. III, 1923, S. 214, Anm.

[3]) v. Wartenberg selbst beschränkt sich auf Metalle und identifiziert diese Teilchen im wesentlichen mit den mikroskopisch sichtbaren Kristalliten. Diese Beschränkung erscheint mir vorerst vollkommen entbehrlich, um so mehr, als der Charakter der Nachwirkungserscheinungen bei nichtkristallinen Substanzen (z. B. Glas) wesentlich der gleiche zu sein scheint wie bei Metallen. (Vgl. auch Masing, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 686, 1919).

[4]) Der Elastizitätsmodul der verschiedenen Teilchen soll nicht verschieden sein; wir sehen also den Körper in elastischer Beziehung als homogen an. Natürlich ist die Möglichkeit auch einer elastischen Inhomogenität ohne weiteres zuzugeben; wir wollen sie jedoch — als für die Nachwirkungserscheinungen unwesentlich — hier außer Betracht lassen.

der Belastungskurve ist dadurch bewirkt, daß bei völliger Entspannung der plastischen Teilchen die Bewegung zum Stillstand kommt. Wenn man den Bereich der Nachwirkung nicht überschreiten und eine plastische Deformation des Materials vermeiden will, so darf man den Belastungsversuch nur so weit ausdehnen, daß jedes merklich geflossene Teilchen noch umgeben ist von solchen, welche während der Versuchsdauer sich noch nicht merklich entspannt haben. Wenn man jetzt entlastet, so wird auf jedes geflossene Teilchen durch die sich elastisch kontrahierende Umgebung eine der ursprünglichen Spannung entgegengesetzte ausgeübt, unter deren Wirkung seine erste plastische Deformation allmählich wieder rückgängig gemacht wird, so daß der Ausgangszustand praktisch vollkommen wieder hergestellt ist. Wurde jedoch die Belastung so lange fortgesetzt, daß größere nebeneinanderliegende Gruppen von Teilchen geflossen sind, so werden diese nach der Entlastung von der Umgebung nicht mehr vollkommen zurückgeschoben werden können, da sie ihrerseits auf die Umgebung deformierend einwirken werden. Die Folge dieser Rückwirkung der deformierten Gruppen auf ihre Umgebung ist eine bleibende plastische Deformation. — Ob man sich im Gebiet der reinen Nachwirkung oder der plastischen Deformation befindet, läßt sich während der Belastungskurve überhaupt nicht entscheiden, insbesondere gilt das $\ln t$-Gesetz weit ins plastische Gebiet hinein. Erst bei der Entlastung stellt sich heraus, ob das Gebiet der reinen Nachwirkung überschritten wurde.

Das Befriedigende an der v. Wartenbergschen Theorie liegt darin, daß die Nachwirkung durch die einfache und wohlbegründete Hypothese der plastischen Inhomogenität vollkommen zurückgeführt werden kann auf die allgemeine Erscheinung der „Plastizität“ oder „inneren Reibung“. Jede weitere Ausgestaltung dieses Bildes ist daher gleichbedeutend mit einer Annahme über das Wesen der Plastizität, welche jene Entspannung der einzelnen Teilchen bewirkt. Man weiß, daß in kristallinen Substanzen diese Plastizität in geometrischer Hinsicht häufig beschrieben werden kann als eine durch Schubspannungen ausgelöste Betätigung gewisser kristallographisch ausgezeichneter Gleitebenen. In mechanischer Beziehung ist damit für eine quantitative Behandlung der Nachwirkung wenig erreicht, solange man nicht weiß, in welcher Weise jene Gleitebenenverschiebung von der deformierenden Kraft abhängt. v. Wartenberg neigt zu der Annahme, daß — wie bei der Flüssigkeitsreibung — die Gleitebenen mit einer der Kraft proportionalen Geschwindigkeit aneinander vorbeigleiten. Diese Annahme ist nun sicher nicht zutreffend.

Nur die ohne Gleitebenen erfolgende Reibung der amorphen Substanzen bewirkt eine der Kraft proportionale Fließgeschwindigkeit. Die Annahme einer solchen Reibung führt, wie im folgenden gezeigt werden soll, genau auf die lineare Boltzmannsche Formel (1) für die Nachwirkung, während jede andere Annahme über die Plastizität eine abweichende und komplizierte Gestalt der Nachwirkung zur Folge hat.

III. Quantitative Durchführung der v. Wartenbergschen Theorie.

Wir betrachten speziell den Fall der Dehnung und denken uns den zu dehnenden Körper unterteilt in N Bereiche, von denen jeder einzelne als plastisch homogen angesehen werden kann, und welche völlig regellos durcheinanderliegen. Der Einfachheit halber nehmen wir alle Bereiche gleich groß an. Obwohl diese Annahme in der Natur sicher nicht zutrifft, bedeutet sie doch keine wesentliche Beschränkung der Allgemeinheit. Nimmt man die Teilchen zunächst verschieden groß an, so wird man nach gehöriger Mittelbildung doch auf die gleichen Resultate geführt. Wirkt auf den Körper die Last P, so würde bei rein elastischem Verhalten die Spannung σ aller Teilchen den gleichen Betrag

$$\sigma_0 = f \cdot P \tag{11}$$

besitzen, wo f eine Konstante bedeutet. Wir fassen nun ein einzelnes Teilchen ins Auge, welches infolge vorhergegangener Fließvorgänge nicht unter der Normalspannung σ_0 steht, sondern unter einer davon abweichenden Spannung σ. Die Differenz $\sigma_0 - \sigma$ ist ein Maß für den Betrag, um welchen sich das Teilchen am Tragen der Last zu wenig beteiligt und welcher bei konstant gehaltener Gesamtlast P durch die übrigen Teilchen des Querschnitts aufgenommen werden muß[1]). Infolge dieses Spannungsdefekts des hervorgehobenen Teilchens wird somit der Draht gegenüber der rein elastischen Dehnung

$$y = \frac{F}{E} P$$

um einen gewissen, mit $\sigma_0 - \sigma$ proportionalen Betrag zu lang erscheinen. Die durch den Spannungsdefekt $\sigma_0 - \sigma$ des einen Teilchens bewirkte Verlängerung sei nun

$$\Delta y = \frac{F}{E} \lambda (\sigma_0 - \sigma),$$

[1]) Die hierdurch bewirkte Vergrößerung der Spannung über den durch (11) gegebenen Betrag können wir bei der Kleinheit der Einzelteilchen im reinen Nachwirkungsgebiet vernachlässigen.

wo λ als Konstante angesehen werden kann (gegeben durch Abmessungen und elastische Eigenschaften des Körpers sowie die Größe der einzelnen Teilchen). Die wirkliche momentane Länge ergibt sich durch Summation der beiden letzten Formeln zu

$$y(t) = \frac{F}{E}\left[P(t) + \lambda \sum_{1}^{N} (\sigma_0 - \sigma)\right], \tag{12}$$

wo die Summe zu erstrecken ist über die Spannungsdefekte aller N Teilchen.

Gleichung (12) ist der allgemeine Ausdruck jeder Inhomogenitätstheorie der Nachwirkungserscheinungen. Zur Auswertung der Summe haben wir also den Spannungsdefekt jedes Teilchens zu ermitteln und über alle Teilchen zu summieren. Um die Spannung σ eines einzelnen Teilchens in Abhängigkeit von der Zeit bei beliebig vorgegebenem Belastungswechsel zu berechnen, nehmen wir zunächst mit v. Wartenberg an, daß die plastische Entspannung besteht in einer der gerade vorhandenen Spannung proportionalen Fließgeschwindigkeit. In der Zeit dt vermindert sich infolgedessen die Spannung σ um einen Betrag $-d\sigma_1$, dessen Größe gegeben ist durch

$$d\sigma_1 = -\varrho\sigma dt, \tag{13}$$

wo die Konstante ϱ ein direktes Maß für die Plastizität bedeutet [oder auch ein reziprokes Maß für die „innere Reibung“ des Materials][1]). Bei zeitlich veränderlicher Belastung $P(t)$ tritt nach (11) zu der plastischen Änderung (7) noch eine elastische Änderung vom Betrage

$$d\sigma_2 = f dP$$

hinzu, so daß die ganze Änderung von σ in dt wird:

$$d\sigma = -\varrho\sigma dt + f dP$$

oder

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\varrho\sigma + f\frac{dP}{dt}. \tag{14}$$

Hier ist P als Funktion von t vorgegeben, $\sigma(t)$ zu ermitteln. Unter Benutzung der Identität

$$e^{-\varrho t} \cdot \frac{d}{dt}(\sigma e^{\varrho t}) = \frac{d\sigma}{dt} + \sigma\varrho$$

---

[1]) ϱ ist eine dem betreffenden Teilchen eigentümliche Konstante und soll sich auch bei der Deformation nicht ändern. Eine „Verfestigung“ soll also nicht erfolgen. In einer von Maxwell herrührenden Ausdrucksweise heißt $1/\varrho$ die „Relaxationszeit“.

läßt sich (14) schreiben

$$\frac{d}{dt}(\sigma e^{\varrho t}) = f \cdot \frac{d}{dt}(P e^{\varrho t}) - f \varrho P e^{\varrho t},$$

oder

$$\sigma e^{\varrho t} = f . P e^{\varrho t} - f \int_{-\infty}^{t} \varrho P(\vartheta) e^{\varrho \vartheta} d\vartheta.$$

Für den zeitlichen Verlauf der Spannung $\sigma(t)$ eines durch die Reibungsgröße ϱ charakterisierten Teilchens haben wir somit:

$$\sigma(t) = f\Big[P(t) - \int_{-\infty}^{t} \varrho P(\vartheta) e^{-\varrho(t-\vartheta)} d\vartheta\Big],$$

oder unter Einführung der Vergangenheit $\omega = t - \vartheta$ und Benutzung von $f . P(t) = \sigma_0(t)$

$$\sigma_0(t) - \sigma(t) = f \int_{0}^{\infty} \varrho P(t-\omega) e^{-\varrho\omega} d\omega. \tag{15}$$

Damit ist der Beitrag eines durch die Plastizität ϱ charakterisierten Teilchens zu der in (12) stehenden Summe vollständig bestimmt.

Um jetzt den ganzen Körper in seinem plastischen Verhalten zu charakterisieren, müssen wir angeben, wie viele der N Teilchen eine zwischen ϱ und $\varrho + d\varrho$ liegende Plastizität besitzen. Die Anzahl dieser Teilchen sei nun durch $F(\varrho)\, d\varrho$ gegeben, wo die Verteilungsfunktion $F(\varrho)$ natürlich der Bedingung

$$\int_{0}^{\infty} F(\varrho) d\varrho = N \tag{16}$$

genügen muß.

Damit ist auch die in (12) auftretende Summe bestimmt. Es wird nämlich nach (15):

$$\sum_{1}^{N} (\sigma_0 - \sigma) = f \int_{0}^{\infty} P(t-\omega) d\omega \int_{0}^{\infty} F(\varrho) \varrho e^{-\varrho\omega} d\varrho.$$

Setzen wir diesen Wert in (6) ein, so erhalten wir genau die Boltzmannsche Nachwirkungsformel

$$y(t) = \frac{F}{E}\Big[P(t) + \beta \int_{0}^{\infty} P(t-\omega)\, \varphi(\omega) d\omega\Big],$$

wenn wir für die Nachwirkungsfunktion $\varphi(\omega)$ schreiben:

$$\beta\varphi(\omega) = \lambda f\int_0^\infty \varrho F(\varrho) e^{-\varrho\omega} d\varrho, \tag{17}$$

also auch

$$\beta\psi(t) = \beta\int_0^t \varphi(\omega) d\omega = \lambda f\int_0^\infty (1 - e^{-\varrho t}) F(\varrho) d\varrho. \tag{17a}$$

Damit ist gezeigt, daß v. Wartenbergs Theorie genau auf die allgemeine Boltzmannsche Formel führt[1]). Die Nachwirkungsfunktion $\varphi(\omega)$ ist durch (17) zurückgeführt auf die für die plastische Struktur charakteristische Verteilungsfunktion $F(\varrho)$. Es liegt im Wesen der ganzen Betrachtung, daß (17) nur angewandt werden darf auf wirklich inhomogene Körper, d. h. auf solche Funktionen $F(\varrho)$, in welchen weit auseinander liegende Werte von ϱ auch wirklich vertreten sind.

Während nach (17) $\varphi(\omega)$ eindeutig durch $F(\varrho)$ gegeben ist, ist umgekehrt $F(\varrho)$ durch die beobachtbare Funktion $\varphi(\omega)$ keineswegs eindeutig bestimmt. Es ist jedoch leicht, eine einfache spezielle Form für $F(\varrho)$ anzugeben, welche, in (17) eingesetzt, für φ in hinreichender Entfernung vom Nullpunkt den Verlauf $1/\omega$ liefert. Das wird erreicht, wenn F im wesentlichen wie $\frac{\text{const}}{\varrho}$ verläuft. Da aber nur Teilchen mit relativ großen ϱ-Werten bei der reinen Nachwirkung merklich fließen, genügt es, anzunehmen, daß F für derartige Werte wie $\frac{1}{\varrho}$ verläuft. Dagegen ist der Verlauf von F im Bereich kleiner Werte von ϱ ohne Einfluß auf die Nachwirkung. Wir können somit dem beobachteten Verlauf von φ Rechnung tragen durch die Annahme, daß N_1 von den N-Teilchen in ihrer Plastizität nach einem Gesetz $F_1(\varrho) \sim \frac{1}{\varrho}$ verteilt sind, während die übrigen $N - N_1$-Teilchen die Plastizität Null haben.

Um für $F_1(\varrho)$ die Bedingung $\int F_1(\varrho) d\varrho = N_1$ zu erfüllen, begrenzen wir F_1 durch einen sehr kleinen Wert r und einen sehr großen Wert R von ϱ, indem wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} F_1(\varrho) &= 0 \quad \text{für} \quad \varrho < r \quad \text{und} \quad \varrho > R \\ F_1(\varrho) &= \frac{c}{\varrho} \quad \text{für} \quad r < \varrho > R. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

[1]) Der Nachweis, daß die Boltzmannsche Formel eine notwendige Folge der Differentialgleichung (14) ist, wurde bereits durch Wiechert (l. c.) erbracht. Allerdings waren bei Wiechert die zugrunde liegenden physikalischen Vorstellungen von den hier benutzten wesentlich verschieden.

Die Konstante c muß der Bedingung

$$\int_r^R \frac{c}{\varrho} d\varrho = c \cdot \ln \frac{R}{r} = N_1 \tag{19}$$

genügen. Für die mittlere Plastizität $\bar{\varrho}$ des ganzen Körpers gilt alsdann

$$\bar{\varrho} = \frac{c(R-r)}{N} = \frac{N_1}{N} \cdot \frac{R-r}{\ln R/r}$$

und damit auch

$$c = N \cdot \frac{\bar{\varrho}}{R-r}.$$

Für $\varphi(\omega)$ ergibt sich jetzt

$$\beta \varphi(\omega) = \lambda f c \int_r^R e^{-\varrho\omega} d\varrho = \frac{\lambda f c}{\omega} [e^{-r\omega} - e^{-R\omega}].$$

Unter der Bedingung, daß $r \cdot \omega$ stets eine sehr kleine Zahl ist, daß also die festesten Teilchen während der Beobachtungszeit nicht merklich plastisch deformiert wurden[1]), kann man somit setzen:

$$\varphi(\omega) = \frac{1 - e^{-R\omega}}{\omega}; \qquad \beta = \lambda f c = \lambda f N \frac{\bar{\varrho}}{R}. \tag{20}$$

Im Falle der homogenen Zugbeanspruchung eines zylindrischen Versuchskörpers wird übrigens $\lambda f N = 1$, wovon jedoch weiterhin kein Gebrauch gemacht wird. Integration von $\varphi(\omega)$ liefert nun auch einen modellmäßig begründeten Verlauf der Belastungsfunktion $\psi(t)$:

$$\psi = \int_0^t \varphi(\omega) d\omega = \int_0^{Rt} \frac{1 - e^{-x}}{x} dx.$$

Mit endlicher unterer Grenze ε ist das Integral zunächst[2]):

$$\ln Rt - \ln \varepsilon - Ei(-Rt) + Ei(-\varepsilon),$$

$[Ei(-\varepsilon) - \ln \varepsilon]_{\varepsilon=0}$ ist aber $= C = 0{,}5772$, so daß wir erhalten

$$\psi = 0{,}5772 + \ln(Rt) - Ei(-Rt). \tag{21}$$

---

[1]) Diese Bedingung ist innerhalb der reinen Nachwirkungserscheinungen natürlich stets erfüllt. Für diese ist von der Funktion $F(\varrho)$ in (18) nur der Bereich $\varrho \gg r$ wesentlich.

[2]) Nähere Angaben über die hier eingeführte Funktion $Ei(x) = \int_{-\infty}^{-x} \frac{e^{-u}}{u} du$ stehen z. B. bei Jahnke und Emde, Funktionstafeln, S. 19 f. Für kleine reelle und positive x ist $Ei(-x) = 0{,}5772 \cdots + \ln x - x + \frac{x^2}{8} \cdots$, während es für $x > 1$ schnell gegen Null geht.

Rt ist das Verhältnis der Beobachtungszeit t zur Relaxationszeit $1/R$ der am leichtesten deformierbaren Teilchen. Aus (21) folgt, daß der logarithmische Verlauf der Belastungskurve beginnt, wenn Rt etwa $= 3$ oder 4 ist, d. h. wenn die am leichtesten fließenden Teilchen praktisch vollkommen entspannt sind. Für den Beginn des Vorgangs ($Rt \ll 1$) dagegen ist

$$\psi(t) = Rt, \tag{22a}$$

also mit (20)

$$\beta \cdot \psi(t) = \lambda f N \bar{\varrho} t. \tag{23}$$

Der ganze Verlauf der für die Belastungskurve

$$y(t) = \frac{F}{E} P[1 + \beta\{0{,}5772 + \ln(Rt) - Ei(-Rt)]$$

charakteristischen Funktion ψ in Abhängigkeit von Rt nach Gleichung (21) ist in der Fig. 1 wiedergegeben. Die gesamte Kurve läßt sich in drei

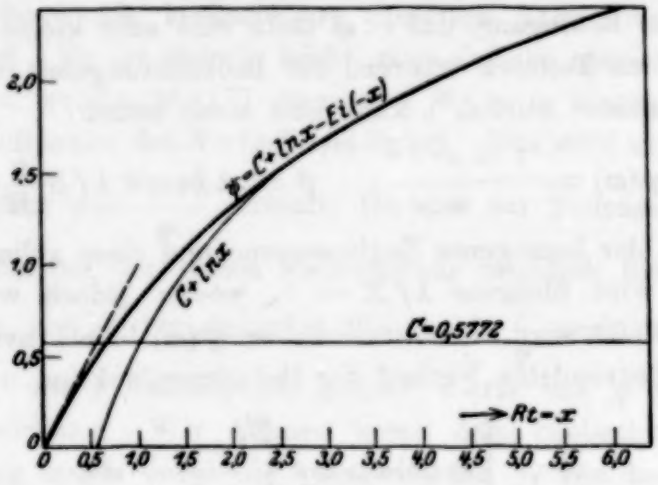


Fig. 1.
Verlauf der durch Gleichung (21) gegebenen Belastungskurve $\psi(x) = \psi(Rt)$. Übergang von $\psi = x$ für $x \ll 1$ in $\psi = C + \ln x$ für $x \gg 1$.

Bereiche zerlegen, nämlich in einen geradlinig ansteigenden Teil mit der durch Gleichung (23) gegebenen relativ beträchtlichen Fließgeschwindigkeit, die im wesentlichen bestimmt ist durch den Mittelwert der Plastizität $\bar{\varrho}$. Dieser Bereich geht etwa bis $Rt = 0{,}2$. Hieran schließt sich ein Kurvenstück an, welches zur $\ln t$-Kurve hinüberführt und etwa von $Rt = 0{,}2$ bis $Rt = 4$ reicht. In diesem Zeitintervall werden die am leichtesten deformierbaren Teilchen praktisch vollkommen entspannt. Von $Rt = 4$ an befindet man sich vollkommen im $\ln t$-Gebiet[1]). Man

[1]) Wenn man die Beobachtungszeit beim Belastungsversuch sehr lange ausdehnt, also das Nachwirkungsgebiet weit überschreitet, so würde die $\ln t$-Kurve

hat bisher keinen Anhalt zur Bestimmung der Größe R und damit auch keine Möglichkeit, zu entscheiden, ob beim Belastungsversuch der in der Figur dargestellte Teil der Belastungskurve etwa in $^1/_{10}$ oder $^1/_{1000}$ Sekunde durchlaufen wird. Ist z. B. $R = 1000\,\mathrm{sec}^{-1}$ und beginnt die Beobachtung der Belastungskurve bei $t = 0{,}1$ sec, so ist der Wert von Ei völlig zu vernachlässigen, und man erhält:

$$y = \frac{F}{E} P\,[1 + \beta\,(0{,}5772 + \ln R) + \beta \ln t].$$

Mißt man nun zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls die Verlängerung y etwa nach t Sekunden, so erhält man einen scheinbaren Elastizitätsmodul E^* vom Betrage

$$E^* = \frac{E}{1 + \beta\,(0{,}577 + \ln R) + \beta \ln t}. \qquad (24)$$

Bei der mutmaßlichen Größe von R macht es nicht viel aus, ob man die Bestimmung von E^* etwa nach 1 sec oder nach 10 sec vornimmt, da in jedem Falle der erste schnell verlaufende und relativ beträchtliche Teil der Nachwirkung sich der Beobachtung entzogen hat.

Da β aus dem Verlauf der $\ln t$-Kurve zu ermitteln ist, bietet Gleichung (24) eine Möglichkeit zur Messung von R, indem man den Elastizitätsmodul E^* des nachwirkenden Körpers vergleicht mit dem Modul E eines aus dem gleichen Material bestehenden plastisch homogenen Körpers (Einkristall oder vollkommen rekristallisiertes Material). Die in (24) enthaltene allgemeine Aussage, daß $\frac{E^*}{E} < 1$ ist, wird von den verschiedensten Beobachtern bestätigt[1]). Die innige Verknüpfung dieser Tatsache mit der Nachwirkung ist jedoch bisher scheinbar nicht bemerkt worden.

---

schließlich in eine schwach geneigte Gerade übergehen; d. h. man würde ein zähes Fließen beobachten, dessen konstante Geschwindigkeit sich dadurch bestimmt, daß in jedem Teilchen sich eine zeitlich konstante und zu $1/\varrho$ proportionale Spannung σ eingestellt hat. Die alsdann resultierende „zähe" Fließgeschwindigkeit unterscheidet sich von dem durch (23) gegebenen Anfangsteil der Fließkurve nur dadurch, daß der Mittelwert $\overline{\varrho}$ zu ersetzen ist durch das Reziproke des Mittelwerts $\overline{\frac{1}{\varrho}}$.

[1]) Z. B. Sieg, Phys. Rev. **35**, 347, 1912, und (2) **9**, 337, 1917; Baumeister, Ann. d. Phys. **18**, 578, 1883; Deodhar, ZS. f. Phys. **21**, 247, 1924; König, Diss. Berlin 1925 (noch nicht erschienen). Widersprechende Angaben finden sich jedoch z. B. bei Wertheim, Pogg. Ann., Erg.-Band **2**, 1—118, 1848 und **78**, 391, 1849, sowie Müller, Forschungsarb. d. Ver. D. Ing., Heft 211, 1918, so daß von einer sicheren experimentellen Bestätigung der Behauptung $E^*/E < 1$ noch nicht die Rede sein kann.

Zur Berechnung der Amplitude und Dämpfung freier Schwingungen eines Körpers mit der durch (20) gegebenen Nachwirkungsfunktion φ haben wir nach Abschnitt II die dort [Gleichung (6)] angegebenen Integrale α und ξ zu berechnen:

$$\alpha = \beta \int_0^\infty \cos \nu\omega \, \frac{1 - e^{-R\omega}}{\omega} \, d\omega; \qquad \xi = \beta \int_0^\infty \sin \nu\omega \, \frac{1 - e^{-R\omega}}{\omega} \, d\omega.$$

Benutzt man dazu die Identitäten:

$$\frac{1 - e^{-\frac{R}{\nu} x}}{x} = \int_0^{R/\nu} e^{-zx} \, dz, \tag{a}$$

$$\frac{d}{dx} e^{-zx} (\cos x + z \sin x) = -e^{-zx} (1 + z^2) \sin x, \tag{b}$$

$$\frac{d}{dx} e^{-zx} (\sin x - z \cos x) = e^{-zx} (1 + z^2) \cos x, \tag{c}$$

so folgt zunächst aus (a) nach der Substitution $\nu\omega = x$:

$$\alpha = \beta \cdot \int_0^{R/\nu} dz \int_0^\infty \cos x \, e^{-zx} \, dx \qquad \text{und} \qquad \xi = \beta \int_0^{R/\nu} dz \int_0^\infty \sin x \cdot e^{-zx} \, dx.$$

Aus (b) und (c) ergibt sich andererseits:

$$\int_0^\infty \cos x \cdot e^{-zx} \, dx = \frac{z}{1 + z^2} \quad \text{und} \quad \int_0^\infty \sin x \cdot e^{-zx} \, dx = \frac{1}{1 + z^2},$$

so daß wir erhalten

$$\alpha = \frac{\beta}{2} \ln \left(1 + \frac{R^2}{\nu^2}\right); \qquad \xi = \beta \left(\frac{\pi}{2} - \operatorname{arctg} \frac{\nu}{R}\right). \tag{25}$$

Aus den früher [Gleichung (8) und (10)] gegebenen Zusammenhängen folgt somit für Schwingungen von der Kreisfrequenz ν

Logarithmisches Dekrement . . . $\Delta = \beta \frac{\pi^2}{2} \left(1 - \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\nu}{R}\right)$, (26)

„Scheinbarer Elastizitätsmodul“ . $E^{**} = \dfrac{E}{1 + \frac{\beta}{2} \ln \left(1 + \frac{R^2}{\nu^2}\right)}$. (27)

Ist speziell, wie es bei mechanischen Schwingungsversuchen bisher stets der Fall war, die Schwingungsdauer $2\pi/\nu$ sehr groß gegen die

„kleinste" Relaxationszeit $1/R$, so lauten diese Beziehungen mit ausreichender Näherung

$$\Delta = \beta \frac{\pi^2}{2}, \quad E^{**} = \frac{E}{1 + \beta \ln \frac{R}{\nu}}. \tag{28}$$

Der früher (24) angegebene statische Elastizitätsmodul E^* ist mit dem durch (28) bestimmten „dynamischen" Modul E^{**} dann in völliger Übereinstimmung, wenn man ihn zu einer Zeit t_d nach dem Anbringen der Last ermittelt, die mit der Schwingungsdauer $\tau = \frac{2\pi}{\nu}$ verknüpft ist durch die Beziehung

$$0{,}577 + \ln t_d = \ln \frac{\tau}{2\pi} \quad \text{oder} \quad t_d = 0{,}09 \,.\, \tau.$$

Die Bestätigung der Dämpfungsformel (28) durch Boltzmann, Jordan und Bennewitz wurde oben bereits erwähnt. Von besonderem Interesse ist die von den allgemeinen Formeln (26) und (27) vorausgesagte Frequenzabhängigkeit von Δ und E^{**}, die sich bei hinreichend schnellen Schwingungen (vielleicht im akustischen Gebiet) bemerkbar machen muß, wenn nämlich ν und R von gleicher Größenordnung werden. Bemerkenswert ist an Formel (27) noch, daß der scheinbare Elastizitätsmodul nicht von der Amplitude der Schwingung abhängt im Gegensatz zu der im nächsten Abschnitt zu entwickelnden Auffassung.

IV. Versuch einer Berücksichtigung der wirklichen plastischen Eigenschaften von Metallen.

Bei Anwendung auf Metalle lassen sich gegen die bisherigen Ansätze zwei Einwände erheben, die zu einer Revision der Boltzmannschen Theorie nötigen, nämlich ein experimenteller und ein theoretischer.

Experimentell findet man nämlich, daß sowohl die Dämpfung wie auch die Dauer der Torsionsschwingungen von der Amplitude abhängt[1]), während bereits nach den allgemeinen Formeln (6) und (7) die Amplitude einer periodischen Kraft weder auf die Phasenverzögerung noch auf die Vergrößerung des scheinbaren Elastizitätsmoduls von Einfluß ist. Außerdem entspricht nach Versuchen von Jordan[2]) das wirkliche Verhalten von Metallstäben beim Überlagerungsversuch nicht der einfachen Formel (5). Diese immerhin spärlichen direkten experimen-

[1]) Vgl. insbesondere die sorgfältigen Versuche von Sieg, l. c.
[2]) Jordan, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 423, 1915.

tellen Widersprüche gegen die Boltzmannsche Theorie erfahren eine wirksame Unterstützung von seiten der Theorie. Wenn man nämlich an dem Gedanken der plastischen Inhomogenität und dem daraus abgeleiteten allgemeinen Ausdruck (12) grundsätzlich festhält, so gründet sich nach der obigen Ableitung die Boltzmannsche Gleichung (1) wesentlich auf die in (13) enthaltene Annahme einer der Kraft proportionalen Fließgeschwindigkeit, welche durch keine Erfahrungstatsache gestützt wird [1]). Die bisherigen Erfahrungen an kristallinischem Material deuten vielmehr stets darauf hin, daß die Fließgeschwindigkeit viel schneller als linear mit der Kraft anwächst. Allein die Tatsache, daß man in der Technik mit gutem Erfolg den Begriff der Elastizitätsgrenze einführen konnte, kann als Beweis für eine sehr viel stärker ausgeprägte Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit von der Kraft angesehen werden. Schönborn [2]) und Geiss [3]) befürworten speziell eine exponentielle Abhängigkeit, jedoch wird die Deutung der Schönbornschen Versuche durch die mit ihrer Anordnung verbundene schnelle Kraftänderung während des Versuches erschwert. Bei Geiss fehlen dagegen experimentelle Einzelangaben überhaupt, so daß man exakte Aussagen wohl erst nach weiteren Versuchen machen kann. Der von Prandtl, Nádai [4]) u. a. herausgearbeitete Begriff des „vollkommen plastischen" Körpers (charakterisiert durch eine im fließenden Material überall konstante Schubspannung) führt in unserem Zusammenhang, wo es auf die Fließgeschwindigkeit ankommt, nicht wesentlich weiter. Die — wenn auch noch recht dürftigen — Tatsachen im Gebiet der Reibung fester Körper zwingen jedenfalls dazu, den Ansatz (13) durch einen anderen zu ersetzen. Man könnte zunächst daran denken, auf der rechten Seite an Stelle von σ eine Funktion von σ einzuführen. Obwohl man auf diese Weise fraglos die Möglichkeit hätte, den Erfahrungen in umfassenderer Weise gerecht zu werden, bleibt dabei immer noch der Einwand, ob das Fließen der plastisch homogenen Bezirke denn überhaupt ein kontinuierlicher Prozeß ist. Tatsächlich deuten die bei Metallen beobachteten isolierten Gleit-

---

[1]) In einem theoretischen Ansatz von W. Voigt (Ann. d. Phys. **47**, 671, 1892) wird die innere Reibung fester Körper zwar als eine der Geschwindigkeit proportionale Kraft eingeführt; aber auch hier werden überzeugende Gründe für diese Annahme nicht vorgebracht. Eine derartige Reibungskraft dürfte existieren bei amorphen Körpern, bei welchen dann die Boltzmannsche Theorie exakt zutreffen würde.

[2]) Schönborn, l. c.

[3]) Geiss, ZS. f. Phys. **29**, 78, 1924.

[4]) Z. B. Nádai, ebenda **30**, 106, 1924.

flächen [1]) darauf hin, daß beim Fließen des kristallinen Materials immer einzelne Gleitflächen um endliche Beträge gegeneinander verschoben werden; es ist deshalb schon öfter vermutet worden, daß die scheinbar kontinuierliche plastische Deformation aus einzelnen diskreten Sprüngen besteht.

Ohne zu spezielle Annahmen einzuführen, wollen wir uns zunächst eine Anschauung davon bilden, wie derartige diskrete Sprünge etwa an einem gedehnten Einkristall aussehen könnten. In der Fig. 2 ist mit den ausgezogenen Geraden der Spannungszustand in einem elastisch gedrehten Draht angedeutet. Die Geraden stellen die Spuren von solchen materiellen Ebenen dar, welche vor der Dehnung sich rechtwinklig durchschnitten. Wir fassen speziell die Ebene AB ins Auge und stellen uns vor, daß zufällig für einen kurzen Augenblick die Festigkeit sehr klein wird. Das wird zur Folge haben, daß das Material in unmittelbarer Nähe seiner Schubspannung (d. h. dem Streben nach Wiederherstellung der rechten Winkel) nachgeben kann. Dabei gehen die oben erwähnten Ebenen etwa in die Lage der punktierten Kurven über, wobei natürlich die zu beiden Ufern der Ebene AB liegenden Teile aneinander vorbeigleiten. Die als Schwankungsphänomen [2]) gedeutete Entfestigung der Fläche ist nach sehr kurzer Zeit wieder beseitigt. Somit ist der eigentliche Gleitungsprozeß nach Herstellung der punktiert angedeuteten Anordnung beendet. Erst jetzt erfolgt, wenn etwa die Spannung durch ein angehängtes Gewicht erzeugt war, ein Absinken des Gewichtes um einen gewissen Betrag, nämlich so weit, bis die vorübergehend entspannten Teile nun wieder unter der vollen Belastung, d. h. unter der entsprechenden Schubspannung stehen. — Bei dieser Auffassung erscheint die gedankliche (und zum Teil wohl auch reale) Unterteilung der Dehnung in eine spontane Entspannung und die darauf folgende makroskopische Verlängerung als wesentliches Moment. Gehen wir nämlich zum plastisch

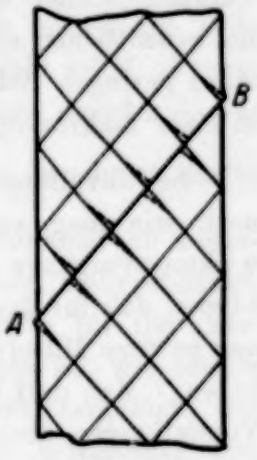


Fig. 2.
Schema eines Gleitsprunges. Spontane Entfernung der Umgebung der Gleitebene AB.

[1]) Vgl. etwa Tammann, Lehrb. d. Metallographie; Masing und Polanyi, Erg. ex. Naturw. 2, 177, 1923; R. Gross, ZS. f. Metallkde. 16, 18, 1924.

[2]) Ein instruktives, wenn auch stark idealisiertes Modell einer durch thermische Schwankungen bedingten Gleitung wurde bereits vor längerer Zeit durch Prandtl vorgeschlagen und von v. Kármán (l. c. S. 767 f.) beschrieben.

inhomogenen Material über, so wird dessen Inhomogenität eben dadurch zum Ausdruck kommen, daß derartige spontane Entspannungen nicht über den ganzen Querschnitt hin erfolgen, sondern nur auf jeweils eng begrenzte Teile sich beschränken. Die spontane Entspannung möge dabei in ganz ähnlicher Weise erfolgen[1]). Dagegen wird der Erfolg einer Entspannung hinsichtlich der Verlängerung des Drahtes nur sehr gering sein, da die angehängte Last ja durch die überwiegende Zahl der nicht springenden Teilchen gehindert wird, nunmehr das entspannte Teilchen wieder unter Spannung zu setzen. Letzteres bleibt vielmehr im wesentlichen spannungslos, während die Spannung der Umgebung um einen geringen Betrag sich vergrößert. Dieser Betrag kommt seinerseits in einer makroskopischen Dehnung des Drahtes zum Ausdruck.

So unvollkommen und ergänzungsbedürftig diese Vorstellung auch noch sein mag, so kann man doch versuchen, mit ihrer Hilfe die Nachwirkungsvorgänge zu beschreiben. Dabei kommt uns der Umstand zugute, daß für das beobachtbare Verhalten eines nachwirkenden Körpers nur gewisse Mittelwerte der homogenen Einzelteile wesentliche Bedeutung haben. Man darf daher hoffen, bereits bei relativ groben und primitiven Vorstellungen über die Elastizität der homogenen Kristalle schon ein brauchbares Bild des inhomogenen Körpers zu erhalten, in ähnlicher Weise, wie die Gastheorie bereits mit den einfachen Begriffen „elastischer Zusammenstoß“ und „Atomdurchmesser“ weite Erscheinungsgebiete quantitativ klären konnte.

In enger Anlehnung an die Entwicklungen des Abschnitts III machen wir uns von einem nachwirkenden Körper das folgende schematische Bild: Das bis zur Zeit Null spannungsfreie Material werde plötzlich durch die Kraft P gespannt, wodurch zunächst im ganzen Körper die Spannung $\sigma_0 = f \cdot P$ erzeugt wird. Wir fassen ein kleines homogen gedachtes Teilgebiet ins Auge, dessen „Plastizität“ wir nun in folgender Weise durch eine Konstante $\varkappa$ charakterisieren: Wenn das Element unter der Spannung σ steht, so besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit

$$dw = S(\sigma)\,\varkappa\,dt \qquad (29)$$

[1]) Eine Komplikation besteht in diesem Falle darin, daß wir nicht im einzelnen angeben können, wie die Betätigung einer Gleitebene sich verträgt mit der von der nicht plastischen Umgebung vorgegebenen Umgrenzung. Dieser Umstand ist für eine exaktere Diskussion sicher von Bedeutung und wird makroskopisch in einer Erhöhung der Festigkeit zum Ausdruck kommen. Er soll hier jedoch nicht weiter erörtert werden.

dafür, daß dieses Teilgebiet sich in der Zeit dt spontan entspannt. $\varkappa$ ist eine für das betreffende Teilchen charakteristische Konstante[1]). Von der noch unbekannten Funktion $S(\sigma)$ setzen wir voraus, daß sie stets positiv ist, für $\sigma = 0$ verschwindet, mit wachsenden absoluten Beträgen von σ zunimmt und nur vom absoluten Betrag der Spannung abhängt. Wir beschränken uns wieder auf reine Nachwirkungsvorgänge; das ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß σ während des Versuches nur in isolierten Teilgebieten springen soll, so daß jedes spontan entspannte Teilchen umgeben bleibt von solchen, welche nahezu die „Sollspannung" $\sigma_0 = f \cdot P$ besitzen. Wir nehmen nun wieder an, die homogenen Teilgebiete seien alle von gleicher Größe und ihre Gesamtzahl sei N. Ferner sei $F(\varkappa)d\varkappa$ die Zahl der Teilgebiete mit $\varkappa$-Werten zwischen $\varkappa$ und $\varkappa + d\varkappa$, so daß auch, wie in (16), $\int_0^\infty F(\varkappa)\,d\varkappa = N$. Von diesen Annahmen dürfte die physikalisch wesentlichste — und experimentell vielleicht zu widerlegende — die sein, daß die Funktion $S(\sigma)$ von $\varkappa$ nicht mehr abhängt, daß also der Charakter der Kraft-Geschwindigkeitskurve für die „härtesten" und „weichsten" Teile der gleiche ist. Dagegen ist, wie bereits unter III bemerkt, die Annahme gleich großer Elementargebiete unwesentlich. Die allgemeine Aufgabe ist wieder die Berechnung von $\sum_1^N (\sigma_0 - \sigma)$ in (12) etwa durch Ermittlung einer Funktion $Z(\varkappa, t, \sigma)$, die angibt, welcher Bruchteil der $F(\varkappa)\,d\varkappa$ Teilchen von der Sorte $\varkappa$ bis $\varkappa + d\varkappa$ zur Zeit t die Spannung σ hat. Während wir die entsprechende Aufgabe oben für den Fall des Reibungsansatzes (13) bei beliebigem Kraftwechsel $P(t)$ allgemein erledigen konnten, scheiterte hier die Rechnung bisher an rein mathematischen Schwierigkeiten. Dagegen lassen sich die oben unter A, B, C aufgeführten speziellen Versuche leicht behandeln.

A. Belastungsversuch. (Konstante Last P von $t = 0$ ab.) Im ersten Moment nach Anbringen der Last stehen alle Teilchen unter der Spannung

$$\sigma_0 = f \cdot P.$$

Nach einiger Zeit haben die gesprungenen Teile die Spannung Null, während die übrigen noch sämtlich die Spannung σ_0 haben. Dabei wollen wir also wie in Abschnitt III im reinen Nachwirkungsgebiet die geringe

[1]) Die Frage nach der Ursache der Unterschiede in den $\varkappa$-Werten wird im Texte absichtlich offen gelassen. Man kann dabei denken an eine verschiedene Orientierung der Gleitebene zur Kraftrichtung sowie an eine verschiedene „Güte" des Kristallgitters, wobei dem letzteren Umstand die größere Bedeutung zukommen wird. (Vgl. auch Masing und Polanyi, l. c.)

Spannungserhöhung in der Umgebung eines gesprungenen Teilchens insofern vernachlässigen, als wir die dadurch bewirkte Vergrößerung der Sprungwahrscheinlichkeit ignorieren. Wir berechnen nun, wie viele der $F(\varkappa)\,d\varkappa$-Teilchen sich nach Ablauf der Zeit t entspannt haben. Nach (29) ist diese Anzahl gegeben durch

$$F(\varkappa)\,d\varkappa\,(1-e^{-S(\sigma_0)\varkappa t}) = F(\varkappa)\,d\varkappa\,Z(\varkappa,\,t,\,0). \tag{30}$$

Diese haben also zur Zeit t die Spannung Null, während die übrigen $F(\varkappa)\,d\varkappa\,.\,e^{-S\varkappa t}$ noch Spannung σ_0 haben. Zu der nach (12) zu berechnenden Summe liefern also nur die durch (30) gegebenen Gebiete einen endlichen Beitrag, und zwar jeder einzelne den Wert σ_0, so daß wird:

$$\sum_1^N(\sigma_0-\sigma) = \sigma_0\int_0^\infty F(\varkappa)\,d\varkappa\,(1-e^{-S(\sigma_0)\varkappa t}).$$

Die Belastungskurve hat demnach die Gestalt

$$y(t) = \frac{F}{E}\Big[P+\lambda\sigma_0\int_0^\infty F(\varkappa)\,d\varkappa\,(1-e^{-S(\sigma_0)\varkappa t})\Big].$$

Mit $\sigma_0 = fP$ und der Abkürzung

$$\beta\,\psi(t) = \lambda f\int_0^\infty(1-e^{-S(\sigma_0)\varkappa t})\,F(\varkappa)\,d\varkappa \tag{31}$$

wird daraus

$$y(t) = \frac{F}{E}P[1+\beta\,\psi(t)].$$

Der Zusammenhang (31) zwischen der Belastungskurve $\psi(t)$ und der Verteilungsfunktion $F(\varkappa)\,d\varkappa$ ist genau der gleiche, wie er früher (Gleichung 17a) für den Fall der Reibung gefunden wurde. Um also dem beobachteten ln t-Verlauf der Belastungskurve gerecht zu werden, können wir auch für $F(\varkappa)$ einen Verlauf der Art (18) versuchen, d. h.

$$F_1(\varkappa) = 0 \quad \text{für} \quad \varkappa < k \text{ und } \varkappa > K,$$

$$F_1(\varkappa) = \frac{c}{\varkappa} \quad \text{für} \quad k \leqq \varkappa \leqq K.$$

Mit diesem Verlauf von $F_{(\varkappa)}$ ergibt sich durch die entsprechende Rechnung

$$\left.\begin{aligned}\psi(t) &= 0{,}5772\cdots+\ln[S(\sigma_0)\,Kt]-Ei\,[-S(\sigma_0)\,Kt],\\ \beta &= \lambda f c.\end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Gegenüber dem Werte (17) der v. Wartenberg-Boltzmannschen Theorie besteht der einzige Unterschied darin, daß die dort auftretende konstante Reibungsgröße R ersetzt ist durch die entsprechende Wahr-

scheinlichkeitsgröße $S(\sigma_0) \cdot K$, welche mit der Belastung anwächst und somit bei zwei Versuchen mit verschiedenen Werten von P verschiedene Werte besitzt. Im beobachtbaren Zeitgebiet wird jetzt

$$\psi(t) = 0{,}577\cdots + \ln[S(\sigma_0) \cdot K] + \ln t, \tag{32a}$$

so daß zwar die Neigung der $\ln t$-Geraden von $S(\sigma_0)$ nicht abhängt, also nach wie vor mit P proportional bleibt, dagegen wird der scheinbare Elastizitätsmodul jetzt

$$E^* = \frac{E}{1 + \beta\,(0{,}577 + \ln[S(\sigma_0)\,K] + \ln t]}, \tag{33}$$

also wegen des Auftretens von $\sigma_0 = f \cdot P$ im Nenner von der Belastung abhängig. Das bedeutet eine Abweichung vom Hookeschen Gesetz. Bereits Geiss hat versucht, solche Abweichungen durch elastische Nachwirkung zu erklären [1]). Dabei ist ihm jedoch entgangen, daß gerade die von ihm zitierte v. Wartenbergsche Arbeit keine solche Abweichung vom Hookeschen Gesetz liefert, sondern erst der neue, oben eingeführte Ansatz. Ob allerdings, wie Geiss möchte, die ganz groben Abweichungen bei Gußeisen allein aus der Nachwirkung erklärt werden können, bedarf wohl noch des experimentellen Beweises, insbesondere durch direkten Nachweis des Zusammenhanges mit einfachen Nachwirkungseffekten. Zu beachten ist jedenfalls, daß (33) eine Möglichkeit zur experimentellen Bestimmung der einstweilen völlig unbekannten Funktion $S(\sigma_0)$ bietet.

B. Der einfache Entlastungsversuch.

Konstante Belastung P von $t = -t_1$ bis $t = 0$,
Belastung 0 bis $t = -t_1$ und von $t = 0$ ab.

Im Moment $t = 0$ ist nach dem letzten Abschnitt der Bruchteil

$$Z(\varkappa, t, 0) = 1 - e^{-S(\sigma_0)\varkappa t_1}$$

von dem Teichen $\varkappa$ entspannt. Unmittelbar nach der Entlastung stehen diese Elemente unter der Spannung $-\sigma_0$, alle übrigen unter der Spannung Null. Daher wird für $t > 0$ nach dem Elementargesetz (29)

$$Z(\varkappa, t, -\sigma_0) = [1 - e^{-S(\sigma_0)\varkappa t_1}] \cdot e^{-S(\sigma_0)\varkappa t}.$$

Also lautet die Entlastungskurve nach (12), da für $t > 0$, $P = 0$, $\sigma_0 = 0$:

$$y(t) = \frac{F}{E}\lambda\sigma \int_0^\infty F(\varkappa)\,d\varkappa\,[e^{-S(\sigma)\varkappa t} - e^{-S(\sigma)\varkappa(t+t_1)}].$$

[1]) Physica **3**, 232, 1923.

Mit der in (31) definierten Funktion $\beta\psi(t)$ und mit $\sigma = fP$ wird daraus sogleich

$$y(t) = \frac{F}{E} P\beta[\psi(t_1 + t) - \psi(t)]. \tag{34}$$

Die für beobachtbare Werte von t ausreichende Form (32a) für ψ liefert dieselbe von $S(\sigma)$ unabhängige Entlastungskurve wie die alte Formel (4). Durch den neuen Ansatz wird also nur der Wert des „effektiven Elastizitätsmoduls" E^* nach Gleichung (33) im Sinne einer Abweichung vom Hookeschen Gesetz geändert, während der zeitliche Verlauf sowohl des Belastungs- wie des Entlastungsversuches völlig unverändert bleibt.

C. Der Überlagerungsversuch.

$P = P_1$ von 0 bis t_1 sowie von t_2 ab,
$P = P_2$ von t_1 bis t_2.

Wir bezeichnen: $\sigma_1 = fP_1$, $\sigma_2 = fP_2$.

Zu einer Zeit $t > t_2$ haben wir die Teilchen der Sorte $\varkappa$, $d\varkappa$ in acht verschiedene Gruppen zu unterteilen, je nach den Sprüngen, welche sie von 0 bis t ausgeführt haben:

Gruppe Nr.	0 bis t_1	t_1 bis t_2	t_2 bis t	Spannung zur Zeit t	Spannungsdefekt
1	σ_1 +	$\sigma_2-\sigma_1$ +	$\sigma_1-\sigma_2$ +	0	σ_1
2	σ_1 +	$\sigma_2-\sigma_1$ −	0 +	0	σ_1
3	σ_1 −	σ_2 +	$\sigma_1-\sigma_2$ +	0	σ_1
4	σ_1 −	σ_2 −	σ_1 +	0	σ_1
5	σ_1 +	$\sigma_2-\sigma_1$ −	0 −	0	σ_1
6	σ_1 −	σ_2 +	$\sigma_1-\sigma_2$ −	$\sigma_1-\sigma_2$	σ_2
7	σ_1 +	$\sigma_2-\sigma_1$ +	$\sigma_1-\sigma_2$ −	$\sigma_1-\sigma_2$	σ_2
8	σ_1 −	σ_2 −	σ_1 −	σ_1	0

In dieser schematischen Tabelle ist unter jedem der drei Zeitabschnitte 0 bis t_1, t_1 bis t_2, t_2 bis t zunächst angegeben, mit welcher Spannung das betreffende Teilchen in diesen Zeitabschnitt eintritt; daneben ist durch ein Plus- oder Minuszeichen angedeutet, ob das Teilchen in diesem Abschnitt einen Sprung erleidet oder nicht. Daneben steht weiterhin die Spannung des Teilchens im Augenblick t. Am Schluß der Tabelle endlich stehen die „Spannungsdefekte", mit denen die betreffenden Teilchen sich an der Summe in (12) beteiligen. Bezeichnen wir zur Abkürzung $S(\sigma_1) = S_1$, $S(\sigma_2) = S_2$, $S(\sigma_2 - \sigma_1) = S_{12}$, so können wir die Wahrscheinlichkeiten W_1, W_2 usw. dafür, daß ein Teilchen

der ersten, zweiten usw. Gruppe angehört, nach (29) sofort hinschreiben. Es wird z. B.

$$W_1 = (1 - e^{S_1 \varkappa t_1})\,[1 - e^{-S_{12}\varkappa(t_2 - t_1)}]\,[1 - e^{-S_{12}\varkappa(t - t_2)}],$$
$$W_2 = 0,$$
$$W_3 = e^{-S_1 \varkappa t_1}\,[1 - e^{-S_2\varkappa(t_2 - t_1)}]\,[1 - e^{-S_{12}\varkappa(t - t_2)}] \text{ usw.}$$

Man hat zur Berechnung von (12) jetzt zu bilden:

$$\sum_1^N (\sigma_0 - \sigma) = \sigma_1 \int_0^\infty (W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5)\, F(\varkappa)\, d\varkappa + \sigma_2 \int_0^\infty (W_6 + W_7)\, F(\varkappa)\, d\varkappa.$$

Die elementare Rechnung ergibt nach Einführung der durch (31) definierten Funktion ψ:

$$\lambda \sum_1^N (\sigma_0 - \sigma) = \beta \Big[P_1 \psi\big(S_1 t + (S_2 - S_1)(t_2 - t_1)\big) + (P_2 - P_1)\big\{\psi\big(S_{12}(t - t_1)\big) - \psi\big(S_{12}(t - t_2)\big) + \psi\big(S_1 t_1 + S_2 (t_2 - t_1) + S_{12}(t - t_2)\big) - \psi\big(S_1 t_1 + S_{12}(t - t_1)\big)\big\}\Big].$$

Bei Gültigkeit des $\ln t$-Gesetzes (32 a) kann man nach Gleichung (12) den Verlauf des Überlagerungsversuches explizite hinschreiben. Wir beschränken die Diskussion auf den Fall, daß die Überlagerung gerade in einer Verdoppelung der Last bestanden hat, daß also $\sigma_2 = 2\,\sigma_1$ war. Dann wird nämlich $S_{12} = S_1$, und es stellt sich heraus, daß in dem zeitlichen Verlauf von $y(t)$ nur noch die Kombination

$$S^* = \frac{S(\sigma_2) - S(\sigma_1)}{S(\sigma_1)} = \frac{S(2\,\sigma_1)}{S(\sigma_1)} - 1 \tag{35}$$

auftritt. Man erhält mit dieser Abkürzung für die Überlagerungskurve bei vorübergehender (von t_1 bis t_2 währender) Verdoppelung der Last für $t > t_2$

$$y(t) = \frac{F}{E} P \left[1 + \beta \left\{0{,}577 + \ln S_1 K + \ln t + \ln \frac{t - t_1}{t - t_2} + 2 \ln \frac{t + (t_2 - t_1).S^*}{t}\right\}\right]. \tag{36}$$

Der gleiche Versuch würde nach der einfachen Boltzmannschen Theorie [Gleichung (5) und (21)] lauten:

$$y(t) = \frac{F}{E} P \left[1 + \beta \left\{0{,}577 + \ln R + \ln t + \ln \frac{t - t_1}{t - t_2}\right\}\right].$$

Davon unterscheidet sich Gleichung (36) zunächst durch das hier unwesentliche, zeitunabhängige Glied $S_1 K$, welches die bereits erwähnte Abweichung vom Hookeschen Gesetz andeutet. Außerdem zeigt sich aber, daß zu der einfach fortgesetzten Belastungskurve $\ln t$ und der überlagerten Entlastungskurve $\ln \frac{t-t_1}{t-t_2}$ noch ein „Störungsglied" $\ln \frac{t+(t_2-t_1)S^*}{t}$ hinzutritt. Um qualitativ den Charakter dieser Störung zu übersehen, bezeichnen wir mit $\tau = t_2 - t_1$ die Dauer der Lastverdoppelung und mit $\vartheta = t - t_2$ die von t_2 ab gezählte Zeit. Dann lautet der nach (36) zu $\ln t$ additiv hinzutretende Ausdruck:

$$\ln\left(1+\frac{\tau}{\vartheta}\right)+2\ln\left(1+\frac{\tau S^*}{\vartheta+t_2}\right).$$

Für sehr kleine ϑ-Werte (so klein, wie sie das $\ln t$-Gesetz noch zuläßt) ist das erste Glied, d. h. die normale Entlastungskurve, überwiegend. Es nimmt mit wachsendem ϑ schnell ab, während das Störungsglied sich zunächst wenig ändert und erst dann merklich abzunehmen beginnt, wenn ϑ mit t_2 vergleichbar wird. Da S^* sicher groß gegen Eins ist, so wird das zweite jetzt das erste an Größe weit übertreffen.

Man kann dies Verhalten auch so beschreiben, daß man sagt: Die Entlastungskurve wird sich zunächst nicht auf die Verlängerung der $\ln t$-Geraden herabsenken, sondern scheinbar auf eine andere, welche höher liegt und gegen die $\ln t$-Achse flacher verläuft. — Genau dieses Verhalten hat nun Jordan bei Eisen beobachtet. Die Tatsache, daß gerade beim Eisen dies Verhalten besonders ausgeprägt war, ist aus folgendem Grunde nicht ohne Interesse: Nach (35) mißt S^* die relative Vergrößerung von S bei Verdoppelung der Spannung, ist also ein recht anschauliches Maß für die Größe der Spannungsabhängigkeit der noch unbekannten Funktion $S(\sigma)$. Nach Gleichung (33) ist daher S^* zugleich entscheidend für die Größe der Abweichung vom Hookeschen Gesetz. [$S^* = 0$ gibt in (36) die Boltzmannsche Formel.] Nun sind gerade beim Eisen die Abweichungen vom Hookeschen Gesetz besonders ausgeprägt [1]), so daß möglicherweise ein direkter Zusammenhang hergestellt werden kann zwischen diesen Abweichungen und der von Jordan beobachteten Anomalie. Natürlich wäre es verfrüht, aus dem vorliegenden Material bereits weitergehende Schlüsse zu ziehen; dazu müßten erst alle in Frage kommenden Größen unter Berücksichtigung der angedeuteten Gesichtspunkte am gleichen Materialstück sorgfältig gemessen werden.

[1]) S. Berliner, Ann. d. Phys. **20**, 527, 1906; Geiss, Physica **3**, 232, 1923.

D. Periodische Beanspruchung. Eine exakte Behandlung des Verhaltens von einem Material bei einer periodisch wirkenden Kraft $P = A \cdot \sin \nu t$ ließ sich mit dem allgemeinen Ansatz (29) bisher nicht durchführen. Man überzeugt sich jedoch leicht, daß qualitativ die Wirkung dieses Ansatzes darin besteht, daß sowohl das logarithmische Dekrement wie auch die Schwingungsdauer mit wachsender Amplitude zunehmen muß. Hinsichtlich der Schwingungsdauer wurde dieses Verhalten, wie bereits oben erwähnt, von Sieg tatsächlich beobachtet. Auch die Tatsache, daß bei verschiedenem Bearbeitungszustand des gleichen Materials die Abhängigkeit der Schwingungsdauer von der Amplitude um so größer ist, je stärker die Schwingungen gedämpft sind, läßt sich aus der hier benutzten Vorstellung ohne Schwierigkeit herleiten.

30. März 1925.

Die Epstein-Sommerfeldsche Quantenregel.

Von **L. Kordysch** in Kiew.

(Eingegangen am 14. Mai 1925.)

Die wohlbekannte Polarisations-Quantenregel stützt sich auf das Auswahlprinzip. Aber dies Prinzip selbst ist nicht widerspruchsfrei. Die vorgeschlagene Ableitung der Polarisations-Quantenregel geht aus der Betrachtung der meridionalen und äquatorialen Bewegungen hervor, und aus verschiedenartigsten klassischen Formen der Bewegungen sind diejenigen beizubehalten, die der Quantenhypothese nicht widersprechen.

Bei der Beschreibung der Quantentheorie des Zeemaneffektes wird die Polarisation der Komponenten durch die Theorie richtig wiedergegeben, wenn man einer empirischen Regel, der Epstein-Sommerfeldschen Quantenregel, folgt. Nämlich, wir haben dann zirkulare Polarisation, wenn die azimutale Quantenzahl n um $\Delta n = \pm 1$ wechselt (hier wird die azimutale Quantenzahl mit der äquatorialen n_3 identisch). Lineare Polarisation parallel zu den Kraftlinien entsteht, wenn $\Delta n = 0$.

Diese Quantenregel stützt sich auf das Auswahlprinzip, dessen Anwendungskraft man gewöhnlich in dem wohlbekannten theoretischen Beweise findet, wo aus dem Ausdruck des Impulsmoments[1]) $\mathfrak{N}$ der Strahlung einer Kugelwelle von der Energie W

$$\mathfrak{N} = \frac{W}{2\pi\nu} \cdot \frac{2ab\sin\gamma}{a^2+b^2} = \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{2ab\sin\gamma}{a^2+b^2} \qquad (1)$$

hervorgeht. Hier bedeuten a, b und γ Schwingungsamplituden und Phasendifferenz für zwei zueinander senkrechte Richtungen in der zur Achse von $\mathfrak{N}$ senkrechten Ebene („Schwingungsebene“).

Man beachtet aber bei diesem Beweise gar nicht, daß bei dem Gleichsetzen des zweiten und dritten Terms in (1) die Auswahlregel schon eingeführt ist und darum der aus (1) folgende Beweis des Auswahlprinzips seine Beweiskraft verliert.

Die Quantenregel für die Polarisation der Zeemankomponente ist indessen leicht zu bekommen, wenn man den Boden der Vorstellungen von physikalischen Prozessen, die die zirkulare und lineare Polarisation bedingen, nicht verläßt.

Im Zeemaneffekte sind die Lagenkoordinaten des Elektrons, die quantisiert werden, die Polarkoordinaten r, ϑ, φ. Die Bahn des Elektrons hat im Magnetfelde, das mit der Richtung der Z-Achse zusammenfällt,

---

[1]) Vgl. z. B. Sommerfeld, Atombau, 3. Aufl., 5. Kap., § 2., Gl. (1) und (2).

eine Präzessionsbewegung [1]) um die Richtung des Feldes, die aus einem Rollen ohne Gleiten der Bahn des Elektrons auf einer konischen Fläche (um die Z-Achse) mit einer Geschwindigkeit $eH/2cm_v$ (Winkelgeschwindigkeit der r-Projektion auf die Äquatorialebene) besteht. Die Bahn hat dazu noch eine andere Rotation um die Normale der Bahnebene (weiterhin als N-Rotation bezeichnet).

Die Bahnen des Elektrons im Magnetfelde sind zwischen zwei konischen Flächen enthalten, welche als Grenzen der verschiedenartigsten Stellungen für Elektronenbahnen dienen. Die Bahn wechselt periodisch ihre Lage im Raume zwischen konischen Flächen. Nach Stökl ist dieser Raum mit gleicher Dichte von Elektronenbahnen erfüllt. Die Untersuchung von Bewegungsbedingungen des Elektrons im Magnetfelde zeigt, daß es eine Reihe von erlaubten Bahnen in meridionalen und in äquatorialen Bewegungen gibt.

Jede von diesen Bewegungen hat eine bestimmte eigene Frequenz von Umdrehungen des Elektrons auf seiner Bahn. Diese Frequenzen sind für beide Arten von Bewegungen wie folgt gegeben [2]).

A. Die meridionale Bewegung. Bezeichnen wir mit ν_0 die Umdrehungsfrequenz des Elektrons ohne Magnetfeld, mit L die Frequenz der N-Rotationen, dann sind

a) bei einer Richtung von Umdrehungen des Elektrons in meridionaler Ebene (die die Z-Achse enthält) die Frequenzen:

$$L, \quad \nu_0 + L, \quad 2\nu_0 + L; \tag{2 a}$$

b) bei entgegengesetzter Umdrehungsrichtung: (2 b)

$$L, \quad \nu_0 - L, \quad 2\nu_0 - L.$$

Wenn das Elektron aus einer der erlaubten Bahnen in eine andere übergeht, findet eine Energiestrahlung statt, deren Polarisation einen ganz bestimmten Charakter hat: die Strahlung ist senkrecht zum Magnetfelde polarisiert.

B. Die äquatoriale Bewegung.

a) Umdrehungen, die gegen den Uhrzeiger stattfinden, haben Frequenzen:

$$\nu_0 + K + L, \quad \nu_0 - L + K, \quad 2\nu_0 - L + K, \quad L - K, \tag{3 a}$$

wo K die Konstante der Präzession, $K = eH/m_0c$, ist;

---

[1]) Vgl. z. B. Sommerfeld, Phys. ZS. **17**, 491, 1916; Debye, ebenda S. 507; Verf. „Zeemaneffekte" Kiew 1915, (russ.); 2. Aufl., Saratow 1916, (weiter als „Z.-E." zitiert), § 70.

[2]) „Z.-E." S. 101; oder Verf. „Quantenhypothese und Zeemaneffekte", Ber. d. Kiew. Pol. Inst. (russ.), Gleichung. 67, 71, 72.

b) für Umdrehungen mit dem Uhrzeiger sind die Frequenzen:

$$\nu_0 - K - L, \quad 2\nu_0 - K - L, \quad L + K, \quad \nu_0 + L - K. \tag{3 b}$$

Der Polarisationscharakter für beide Bewegungen ist augenscheinlich.

Betrachten wir jetzt die meridionale und äquatoriale Bewegung des Elektrons etwas näher.

Bei meridionaler Bewegung sind die Lagenkoordinaten des Elektrons, die quantisiert werden, r und θ. Die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung ist [1])

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{1}{2m}\left\{\left(\frac{\partial W}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial W}{\partial \theta}\right)^2\right\} + \frac{eE}{r} - L\frac{\partial W}{\partial \theta} = 0,$$

wo L die Lagrangesche Funktion des Elektrons ist und eE/r seine potentielle Energie bedeutet. Die Energie $(-\alpha_1)$ des Elektrons bei der betrachteten Bewegung ist

$$-\alpha_1 = \frac{me^2E^2}{2\left(n\frac{h}{2\pi} - mC\right)}. \tag{4}$$

Hier ist C eine Konstante, die durch die Gleichung

$$r^2\frac{dl}{dt} = C \tag{5}$$

bestimmt ist. In (5) hat l die folgende Bedeutung. Wenn M der Berührungspunkt der Bahn mit dem Präzessionskegel ist, ist die Lage P des Elektrons auf seiner Bahn durch $PM = l$ bestimmt.

Wenn das Elektron seine Quantenzahl n wechselt, so hat man eine Strahlung von der Frequenz ν, die aus der Gleichung

$$h\nu = (-\alpha_1) - (-\alpha_1') \tag{6}$$

bestimmt ist. Oder man erhält nach (4)

$$\nu_{\text{mer}} = \frac{2\pi^2 me^2E^2}{h}\left[\frac{1}{(nh - 4\pi^2 mC)^2} - \frac{1}{(n'h - 4\pi^2 mC)^2}\right]. \tag{7}$$

Bei der äquatorialen Bewegung ist die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{1}{2m}\left\{\left(\frac{\partial W}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial W}{\partial \varphi}\right)^2\right\} - \frac{K}{2}\dot{\tau}\frac{\partial W}{\partial \varphi} + \frac{eE}{r} = 0. \tag{8}$$

Die Elektronenenergie $(-\alpha_1)$ ist

$$(-\alpha_1) = \frac{me^2E^2}{n_1^2h^2} + \frac{Kn_2h}{4\pi}, \tag{9}$$

$$n_1 \text{ und } n_2 = 1, 2, 3, \ldots$$

[1]) Vgl. z. B. Sommerfeld, l. c., § 5; Debye, l. c., § 1; „Z.-E." Verf, Kap. I.

Daraus erhält man für die Frequenz der Strahlung

$$\nu_{\text{äq}} = \frac{(-\alpha_1) - (-\alpha_1')}{h} = \frac{4\pi^2 m e^2 E^2}{h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_1'^2}\right) + \frac{K}{4\pi}(n_2 - n_2'). \quad (10)$$

Suchen wir jetzt die Frequenzen der möglichen Ausstrahlungen für die meridionale Bewegung. Hier ist $\dot{\varphi} = 0$ und $\varepsilon_{\text{mer}} = -\alpha_1$, dann ist

$$\alpha_1 = \frac{m}{2}(r^2\dot{\theta}^2 + \dot{r}^2) + \pi_1,$$

wo π_1 die potentielle Energie des Elektrons ist. Wenn wir das Phasenintegral für die Koordinate θ bilden und mit T die Umdrehungszeit des Elektrons bezeichnen, so bekommen wir

$$(\alpha_1 - \pi_1)\,T = kh, \qquad k = 1, 2, 3, \ldots \quad (11)$$

Darin haben wir nach Bohr

$$(\alpha_1' - \pi_1) = khL,$$
$$(\alpha_1'' - \pi_1'') = kh(\nu_0 + L).$$

Für die Frequenz der meridionalen Ausstrahlung erhält man

$$\nu_{\text{mer}} = \frac{\alpha_1' - \alpha_1''}{h} = k\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right). \quad (12)$$

Hier ist eine kleine Veränderlichkeit von π_1 vernachlässigt. Im letzten Gliede von (12) haben wir die Differenz von Umdrehungsfrequenzen in zwei ineinander übergehende Bahnen. Für die meridionale Bewegung bekommen wir die anfängliche Frequenz ν_0.

Die Gleichung (12) gibt dann

$$\nu_{\text{mer}} = k\nu_0, \qquad (k = 1, 2, 3, \ldots)$$

Spektrallinien, die $k = 2, 3, \ldots$ entprechen, können nicht empfangen werden. Sie gehen aus dem Beobachtungsfelde weit hinaus.

Betrachten wir jetzt die äquatoriale Bewegung. Hier wird die Energie des Elektrons

$$\alpha_2 = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\sin^2\theta\cdot\dot{\varphi}^2) + \pi_2, \quad (13)$$

wo π_2 die entsprechende potentielle Energie ist.

Die Phasenintegrale sind hier über Koordinaten r und φ zu nehmen. Das gibt

$$m\int_0^T dt\,(\dot{r}^2 + r^2\sin^2\theta\,.\,\dot{\varphi}^2) = nh, \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

was nach (13)

$$2(\alpha_2 - \pi_2)\,T = kh, \qquad k = 1, 2, 3, \ldots \quad (14)$$

wird.

Die Frequenzen der ausgestrahlten Spektrallinien sind hier

$$\nu_{iq} = \frac{k}{2}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right). \tag{15}$$

Wenn man hier für Umdrehungsfrequenzen $1/T$ und $1/T'$ die Bedeutungen einsetzt, die aus (3 a, 3 b) folgen, so findet man die Komponenten

$$\nu_0 + K \text{ und } \nu_0 - K$$

mit zirkularer Polarisation.

Andere mögliche Spektrallinien, die sich aus (15) berechnen lassen, sind nicht wahrzunehmen, weil sie aus dem Beobachtungsfelde weit hinausgehen.

Die Gleichungen (12) und (15) drücken die betrachtete Polarisations-Quantenregel aus.

Kiew (Rußland), Institut für theoretische Physik der Universität.

Bestimmung der Dissoziationswärme von Quecksilbermolekülen aus den Bandenspektren des Quecksilberdampfes[1]).

Von **Erich Koernicke** in Göttingen.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 24. Mai 1925.)

Die Quecksilberbande bei 2540 Å wird bei nicht zu hohen Drucken als echte Molekülbande erkannt und dem Hg_2 zugeschrieben. Aus der Stärke dieser Hg_2-Absorptionsbande bei verschiedenen Drucken und Temperaturen wird die Wärmetönung der Dissoziationsarbeit bestimmt zu 1,4 kcal, dabei dient die Stärke der Absorption des Lichtes als relatives Maß der Molekelzahl.

Das Verhalten der spezifischen Wärmen der einatomigen Gase führte bei diesen zu einer Bestätigung der klassischen kinetischen Theorie. Sie verlangt für das Verhältnis c_p/c_v den konstanten Wert 1,66..., der von Kundt und Warburg durch ihre klassischen Messungen am Hg-Dampf genau bestätigt wurde. Die Einatomigkeit des Hg-Dampfes ergab sich weiter aus Dichtemessungen, wie sie z. B. von Wartenberg durchgeführt hat. Nun sind seit langer Zeit im Hg-Dampf Bandenspektren beobachtet worden, die nur Molekülen zugeschrieben werden können. Zum Teil haben sich dieselben durch Quecksilberverbindungen erklären lassen, wenn sich im Gase die nötigen Verunreinigungen befanden. So schrieb z. B. einige von Eder und Valenta und von Stark beobachtete Quecksilberbanden zuerst Hulthén[2]) dem N Hg zu, Kratzer[3]) konnte später zeigen, daß dieselben dem Hg H zuzuordnen sind. Nicht zu verwechseln mit diesen Spektren sind jedoch Absorptionsbanden, die sich auch im kalten Hg-Dampf nachweisen lassen und immer ganz unabhängig vom Reinheitsgrade des Dampfes auftreten und sich an die Linien des Linienspektrums in Form bandenartiger unauflösbarer Schwänze anlagern. Hier taucht die Schwierigkeit auf, wie diese zu deuten sind. Franck und Grotrian[4]) haben zuerst angegeben, daß es sich hier um Hg_2-Moleküle handeln könnte. Ihre Existenz wird nicht ausgeschlossen durch die oben angeführten Beobachtungen, z. B. schließt von Wartenberg aus Dichtemessungen, daß, wenn Moleküle da sind, der Dissoziationsgrad bei einer Atmosphäre und Zimmertemperatur größer als 0,99 sein muß. Die

[1]) Göttinger Dissertation.
[2]) Hulthén, ZS. f. Phys. **11**, 284, 1922.
[3]) Kratzer, ZS. f. Phys. **23**, 298, 1924.
[4]) J. Franck und W. Grotrian, ebenda **4**, 89, 1921.

Hypothese von Hg_2-Molekülen erklärt gleichzeitig die asymmetrische Verbreiterung der beiden Linien 2536,7 Å und 1849 Å, die nicht durch Starkeffekt entstehen kann, da derselbe bei diesen Spektrallinien viel zu schwach ist. Die Deutung ist gelegen in der Verschmelzung der Absorptionslinien mit Banden, die wegen ihrer kleinen Rotationsquanten nicht auflösbar und nach den langen Wellenlängen hin abschattiert sind. Auffällig ist dann, daß sich die Bandenspektra an die Absorptionslinien der Atome anschließen, was nichts anderes heißt, als daß die Elektronensprünge im Molekül und Atom praktisch dieselben sind. Im Sinne von Franck und Grotrian hat man daraus zu schließen, daß bei lockerer Bindung von Atomen zu Molekülen die Elektronensprünge an einem der Partner des Moleküles nicht geändert werden. Hierfür sprechen auch analoge Spektren bei den meisten Metalldämpfen, die dann ebenfalls auf Zusammenschluß der Atome zu lockeren Molekülen geschoben werden. Besonders erwähnt werden soll, daß die ursprüngliche Deutung von Franck und Grotrian, daß solche lockeren Moleküle nur auftreten beim Zusammentritt angeregter Hg-Atome mit normalen, sich nicht hat aufrecht erhalten lassen. Auch im kalten Quecksilberdampf, der nicht durch Licht angeregt ist, findet sich, wie die Autoren in einer späteren Arbeit gezeigt haben, immer eine Anzahl von Molekülen. Wie in dieser Arbeit[1]) dargelegt wurde, läßt sich aus der Stärke der Bandenabsorption bei verschiedenen Drucken und Temperaturen auch die Wärmetönung der Dissoziationsarbeit berechnen. Es wurde speziell die Bande bei 2540 Å untersucht und festgestellt, daß sie im überhitzten Quecksilberdampf allmählig verschwindet, hieraus ließ sich eine Dissoziationswärme von ungefähr einer Kilokalorie ermitteln. Da die Messungen nur qualitativ waren und überdies die Berechnungsmethode der Dissoziationswärme wegen Benutzung von Näherungsformeln recht ungenau war, wird in der vorliegenden Arbeit dasselbe Problem noch einmal mit größerer experimenteller und theoretischer Genauigkeit durchgeführt.

Wie erwähnt, handelt es sich um die Bandenabsorption bei 2539,4 Å, die in Abhängigkeit von Druck und Temperatur untersucht werden soll. Das Verhalten dieser Bande und der daneben befindlichen Linie 2536,7 Å [$1S - 2p_1$] des Hg-Atoms ist mit wachsendem Druck des Quecksilberdampfes schon frühzeitig von Stark und Wood studiert worden. Stark beobachtete unter geeigneten Versuchsbedingungen ein kompliziertes Bandenspektrum, in das 2536,7 Å eingebaut war,

[1]) J. Franck und W. Grotian, ZS. f. techn. Phys. **3**, 194, 1922.

während Wood und andere zeigen konnten, daß die Linie 2536,7 Å mit wachsendem Druck mit der Bande 2540 Å verschmilzt. Bei weiter zunehmendem Druck breitet sich die Bande dann immer weiter nach wachsenden Wellenlängen hin aus, so daß schließlich die Absorption in dieser Gegend bei Druck von etwa 10 Atmosphären sich über ein Bereich von etwa 500 Angströmeinheiten erstreckt. Wie eine Überschlagsrechnung zeigt, ist es unmöglich, diese bei hohen Drucken entstehende Ausdehnung des Absorptionsspektrums nur durch die Annahme von lockeren Hg_2-Verbindungen zu deuten, denn man müßte diesen dazu eine Dissoziationsarbeit von etwa 20 Kilokalorien zuschreiben, was nach dem obengenannten Resultate unmöglich ist. Es muß deshalb bei hohen Drucken noch etwas Neues hinzukommen. Born und Franck vermuten, wie in einer unterdes erschienenen Arbeit[1]) näher ausgeführt ist, ein echt kontinuierliches Spektrum, das sich an das hier behandelte Bandenspektrum anschließt, und das als Quasimolekülspektrum (absorbiert von Atomen im Zustand des Zusammenstoßes) bezeichnet wird. Daß die Linie 1849 Å des Quecksilbers ein gleiches Verhalten zeigt, folgt aus Absorptionsversuchen von Wood, Mac Lennan und anderen. Die Berechtigung, die Bande bei 2540 Å trotz der Unauflösbarkeit bei nicht zu hohen Drucken als echte Molekülbande zu betrachten, gibt der Vergleich mit anderen Linien des Hg sowie mit dem Verhalten[2]) anderer einatomiger Substanzen Na, Ka, Zn, Cd, Ca, die alle an die starken Emissions- und Absorptionslinien anschließende Banden zeigen, die unter gewissen Bedingungen[3]) auch auflösbar sind und echte Bandenstruktur zeigen. Will man nun die Bande bei 2540 Å getrennt von der Linie 2536,7 Å studieren, so muß man bei geeigneten Drucken arbeiten, die sich um ungefähr 20 mm Hg-Druck herum bewegen, dann erhält man sowohl die Bande wie die Linie in Absorption gut entwickelt, aber getrennt voneinander. Für einen solchen Zustand ist auch die Wellenlängenmessung der Kante der Bande, nämlich $\lambda = 2539{,}4$ Å ausgeführt worden. Da nach den genannten Erfahrungen bei Hg und anderen Metallen die Atomlinien selbst Nullinien der Bandenspektra zu sein scheinen, so wird man die Annahme machen dürfen, daß unter den genannten Bedingungen der Wellenlängenabstand 2536,7 Å — 2539,4 Å ungefähr einem Schwingungsquant des Hg_2-Moleküls entspricht. Wenn das aus dieser Differenz berechnete Schwingungsquant auch nicht genau sein kann, da nicht gesagt ist, daß

[1]) M. Born und J. Franck, ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925.
[2]) W. Gerlach, Phys. ZS. **24**, 467, 1923.
[3]) Jewell, Astrophys. Journ. **3**, 53, 1898.

die Nullinie der Schwingung an der Kante liegen muß, so ist es doch interessant, das aus dieser Differenz berechnete Schwingungsquant zu vergleichen mit dem Schwingungsquant, das sich aus dem Schwingungsrotationsspektrum des Quecksilberdampfes ergibt. Nach Franck und Grotrian sollen die ultraroten Banden, die Rubens und v. Baeyer in der Quecksilberlampe beobachtet haben, das Schwingungsrotationsspektrum des durch Anregung heteropolar gewordenen Hg_2-Moleküles darstellen. Legt man die neuesten Werte 324 μ und 210 μ von Rubens für die beobachteten Maxima zugrunde, so ergibt sich das Schwingungsquant als arithmetisches Mittel zwischen diesen beiden zu $\nu = 1{,}12 \cdot 10^{12}$/sec, während sich aus der Differenz der Wellenlängen 2536,7 Å und 2539,4 Å ein $\nu = 1{,}26 \cdot 10^{12}$/sec berechnet. Die gute Übereinstimmung spricht sehr für die Berechtigung der Annahme, daß die Bande bei 2540 Å dem Hg_2 zugeschrieben werden darf. Um aus der Stärke ihres Erscheinens auf die Dissoziationsarbeit von Hg_2 schließen zu dürfen, wurde eine Versuchsanordnung benutzt, die der von Franck und Grotrian im Prinzip gleicht.

Für die Absorptionsuntersuchungen war eine intensive Strahlungsquelle nötig, die eine gute Schwärzung bis 2300 Å lieferte. Es wurde eine mit Quarzfenster versehene starke Glühlampe[1]) nach Gehlhoff benutzt in der Form, wie sie auch schon Franck und Grotrian verwandt haben. Als Glühkörper dienten nach einigen Versuchen Tantalbänder (0,1 mm dick, 2 mm breit und 3 cm lang). Dabei genügte die Lebensdauer eines Tantalbandes, um eine ausreichende und für sieben Aufnahmen sich gleichbleibende Schwärzung in dem zu untersuchenden Spektralgebiet zu erreichen. Das Licht gelangte aus der Lampe durch eine Linse in ein zylindrisches Gefäß aus durchsichtigem Quarz von 10 cm Länge mit an beiden Enden plane geschliffenen Quarzplatten. In der Zylindermitte war ein Quarzrohr angesetzt, welches parallel der Zylinderachse verlief und in seiner Mitte rechtwinklich gebogen war. Das Gefäß wurde gut evakuiert und mit reichlich Hg als Bodenkörper abgeschmolzen. Das durchsichtige Zylindergefäß befand sich in der Mitte eines großen elektrischen Ofens, das Ansatzrohr lag dicht über dem Boden des mit Quarzplatten an beiden Seiten verschlossenen Ofens, ging in seiner rechtwinkligen Biegung aus dem großen Ofen heraus in einen zweiten kleineren Ofen, in diesem Teile befand sich das flüssige Hg. Das zwischen beiden Öfen befindliche Stück des Quarzrohres konnte durch aufgelegte

[1]) Lampe nach G. Gehlhoff, ZS. f. techn. Phys. **1**, 224, 1920.

Drahtwicklung, die in beide Öfen hineinreichte, erhitzt werden. Als Spektrograph kam ein von der Firma Fuess, Steglitz, gebautes großes Modell zur Verwendung mit einem Quarzflußspatachromat als Objektivlinse und einer Quarzlinse für die Kamera. Die Dispersion des Apparates betrug für die Bandengegend etwa 4 Å = 0,2 mm. Zur Temperaturmessung des großen Ofens wurde ein Platinwiderstandsthermometer, für die des kleinen ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement benutzt. Die zu messenden Temperaturen lagen für den kleinen Ofen zwischen 200° und 250° C, während der große noch bis 1000° absolut benutzt wurde. Die Meßgenauigkeit der Temperatur betrug $\pm$ 1° bzw. $\pm$ 5°. Als Fixpunkte wurden bei der Eichung der Instrumente der Gefrier- und Siedepunkt des Wassers, die Schmelzpunkte von Sn 231,8°; Pb 327,4°; Zn 419,4° und Al 658° C zugrunde gelegt. Das Thermoelement wurde direkt auf dem Quarzrohr eingekittet, an der Stelle, wo sich das flüssige Quecksilber befand, wobei der Gips als äußere Hülle ein Metallrohr zur besseren Wärmeleitung erhielt. Mit dieser Apparatur wurden die Versuche durchgeführt; ehe wir jedoch zu den Ergebnissen kommen, soll näher auf das Dissoziationsgleichgewicht unter verschiedenen Bedingungen eingegangen werden.

Besteht ein Gas aus verschiedenen Komponenten, die chemisch miteinander reagieren können, so daß bei einer bestimmten Temperatur m Mole eines Stoffes A mit n Molen des Stoffes B zusammentreten, um q Mole des Stoffes C zu bilden, so besteht in dem Gemisch dieser Stoffe ein Gleichgewicht, das nach dem Gesetz der chemischen Massenwirkung sich äußert durch das konstante Verhältnis des Produktes der Konzentrationen der Stoffe A und B, dividiert durch die Konzentration des Stoffes C, wo noch als Exponenten m, n und q auftreten; es ist

$$\frac{[A]^m \cdot [B]^n}{[C]^q} = K_c, \tag{1}$$

hier bedeuten die eckigen Klammern Konzentrationen der in diesen stehenden Stoffe. Nimmt man an Stelle der Konzentrationen Partialdrucke, so ist

$$\frac{(p_A)^m \cdot (p_B)^n}{(p_c)^q} = K_p. \tag{2}$$

Den Zusammenhang zwischen K_c und K_p erhalten wir aus der Gasgleichung:

$$K_p = K_c\,(R \cdot T)^{(m+n-q)}. \tag{3}$$

Für die Dissoziation von 1 Mol Hg_2 in 2 Mole Hg wird $m = n = q = 1$; und $p_A = p_B$; also

$$K_p = \frac{p^2_{Hg}}{p_{Hg_2}}. \tag{4}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten erhalten wir durch Einsetzen der Partialdrucke, wie sie sich aus der Gasgleichung ergeben, zu

$$p_{Hg} = \frac{n_{Hg}}{N} \cdot \frac{RT}{V}; \qquad p_{Hg_2} = \frac{n_{Hg_2}}{N} \cdot \frac{RT}{V}. \tag{5}$$

Es bedeuten hier: V das Gesamtvolumen, N die Loschmidtsche Zahl pro Mol, T absolute Temperatur, R Gaskonssante, n_{Hg} und n_{Hg_2} die Anzahl Atome und Moleküle in V.

$$K_p = \frac{p^2_{Hg}}{p_{Hg_2}} = \frac{n^2_{Hg}}{n_{Hg_2}} \cdot \frac{RT}{N.V}. \tag{6}$$

Für den Gesamtdruck P gilt:

$$P.v_{mol} = RT,$$

wobei das Molvolumen v_{mol} mit den Molekelzahlen so zusammenhängt:

$$\frac{v_{mol}}{V} = \frac{N}{n_{Hg} + n_{Hg_2}},$$

hier kann man wegen des hohen Dissoziationsgrades n_{Hg_2} neben n_{Hg} streichen, also

$$v_{mol} = \frac{V.N}{n_{Hg}}$$

setzen, somit wird:

$$\frac{P.V.N}{n_{Hg}} = R.T; \quad n_{Hg} = N \cdot P \cdot \frac{V}{RT} \tag{7}$$

und

$$K_p = \frac{N}{n_{Hg_2}} \frac{P^2.V}{R.T}. \tag{8}$$

Den Zusammenhang der Gleichgewichtskonstanten mit der Wärmetönung U eines Prozesses liefert uns die von van't Hoff zuerst abgeleitete Beziehung

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{U}{RT^2}. \tag{9}$$

Sie charakterisiert das Dissoziationsgleichgewicht vollständig. Bei mehratomigen Gasen ist U von der Temperatur abhängig und durch den Gang der spezifischen Wärmen auszudrücken. So liefert die Integration der Gleichung (9) auf der rechten Seite den konstanten, von der Temperatur unabhängigen Wert U_0, die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt, ferner ein Glied, in dem die algebraische Summe der spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer auftritt, und eine Integrationskonstante, die nach dem Nernstschen Wärmetheorem die Summe der sogenannten chemischen Konstanten der Reaktionsteilnehmer ist.

$$\ln K_p = -\frac{U_0}{RT} + \frac{\Sigma \nu c_p}{R} \ln T + \Sigma \nu C.$$

Für den Fall des Quecksilbers sind die spezifischen Wärmen bekannt, es ist nämlich für

$$\text{Hg}: \begin{matrix} c_v = {}^3/_2 R, \\ c_p = {}^5/_2 R, \end{matrix} \qquad \text{Hg}_2: \begin{matrix} c_v = (3 + {}^1/_2) R, \\ c_p = {}^9/_2 R, \end{matrix}$$

und

$$\Sigma \nu c_p = 2 c_{\text{Hg}} - c_{\text{Hg}_2} = {}^1/_2 R.$$

Beim Hg_2 ist damit zu rechnen, daß bei den benutzten Temperaturen von 200° C und mehr die Schwingung der Atome im Molekül gegeneinander angeregt ist, was nach dem früher Gesagten im Einklang steht mit dem kleinen zu erwartenden Schwingungsquantum. Die chemischen Konstanten könnte man, wie es die Quantentheorie lehrt, berechnen, bei einatomigen Gasen aus allgemeinen Konstanten und dem Atomgewicht, bei zweiatomigen aus ebendenselben, dem Trägheitsmoment des Moleküls und der Schwingung der Atome im Molekül gegeneinander. Die mangelhafte Kenntnis des Trägheitsmoments beim Hg_2 bringt eine gewisse Unsicherheit des $\Sigma \nu C$ mit sich. Wie es sich jedoch später zeigen wird, darf man $\Sigma \nu C$ als Unbekannte führen, da sie sich mit einer anderen, die man nicht umgehen kann, zusammennehmen läßt, so daß ihr Fehlen keinen Einfluß auf das gewünschte Resultat hat. Die Gleichung (10)

$$\ln K_p = \ln \frac{N}{n_{\text{Hg}_2}} \frac{P^2 . V}{R . T} = - \frac{U_0}{RT} + \frac{1}{2} \ln T + \Sigma \nu C, \qquad (10)$$

wird durch Einführung Briggscher Logarithmen und Zusammenfassen zu

$$\log \frac{V}{C'} \cdot \frac{N}{R} + \frac{U_0}{\varepsilon . R . T} + \log \frac{P^2}{n T^{3/2}} = 0 \qquad (11)$$

oder

$$x + y . b + l = 0. \qquad (12)$$

Hierin sind:

$$\varepsilon = \log e; \quad y = U_0; \quad b = \frac{1}{\varepsilon R T}.$$

Die Unbekannte x setzt sich zusammen aus den festen, unbekannten Werten V des Gasvolumens, der chemischen Konstanten C' und dem bekannten Werte R/N; x interessiert uns wenig. Die Unbekannte y ist unser Ziel. T wird gemessen, so ist b von bekannten Werten gebildet. Der Dampfdruck P wird aus einer Dampfdrucktabelle entnommen für die gemessenen Temperaturen T. Die Anzahl Hg_2-Moleküle n im Gesamtvolumen V können wir bis auf einen konstanten Faktor, den wir mit C' in x zusammenfassen können, aus den Bandenspektren entnehmen, so ist l auch bekannt. Zur Bestimmung von n wollen wir nach dem Beerschen Gesetze annehmen, daß die Absorption proportional der Anzahl im

Absorptionsgefäß vorhandener Moleküle ist. In Formeln ausgedrückt bedeutet das:

$$\left.\begin{aligned} J_1 &= J_0 \cdot e^{-k \cdot d \cdot n}; \\ n &= \ln \frac{J_0}{J_1} : (d \cdot k) = \frac{\log J_0/J_1}{\varepsilon \cdot d \cdot k}; \end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

hier bedeuten J_0 die Intensität des auffallenden, J_1 die Intensität des durchgetretenen Lichtes, k eine Absorptionskonstante, d die Schichtdicke, n die Dichte des Gases oder hier für unseren Fall die Anzahl der Moleküle. Die Stärke der Absorption des Lichtes innerhalb der Bande dient uns dann als relatives Maß der Molekelzahl bei Variation von P und T. Franck und Grotrian waren im Prinzip in gleicher Weise vorgegangen, indem sie die Abnahme der Stärke der Bande bei konstantem Drucke und Steigerung der Temperatur feststellten. Hier dagegen sollte versucht werden, in zwei verschiedenen Gaszuständen, einmal in gesättigtem Dampfe und dann in überhitzten Banden möglichst gleicher Absorption zu erhalten. Der hierdurch gewonnene Vorteil ist der, daß man sich auf das Beersche Gesetz nicht soweit zu stützen hat, wie es Franck und Grotrian taten, vielmehr muß man nur annehmen, daß die gleiche Anzahl von Molekülen bei verschiedener Temperatur und Druck die gleiche Absorption zeigt. Auch das wird nicht streng richtig sein, da mit wachsender Temperatur eine Verbreiterung und Strukturänderung der Bande auftritt, die sich aus der Zunahme der Rotationsquanten erklärt. Der hierdurch entstehende Fehler wurde möglichst ausgeschaltet, indem man nicht auf gleiche Form der Absorptionsbanden einstellte, sondern auf die gleiche im Spektralbereich der Bande absorbierte Lichtenergie. Hierbei hat man besonders darauf zu achten, daß die Bande so schmal bleibt, daß sie möglichst wenig durch das benachbarte Absorptionsgebiet der Linie 2536,7 Å gestört wird. Ein weiterer Fehler könnte dadurch zustande kommen, daß wir uns bei der Schwärzung der photographischen Platte in einem Gebiet befinden, das eine Änderung der Molekelzahl nicht genug herausheben würde. Daher wurde festgestellt, ob die erreichten Schwärzungen im Gebiet des geradlinigen Anstieges der Schwärzungskurve lagen, wo die Zunahme der Schwärzung proportional der Zunahme des Logarithmus der Lichtmenge ist. Das geschah, indem auf denselben photographischen Platten unter Benutzung des gleichen Spektrographen bei weitem Spalt Intensitätsmarken gedruckt wurden, wobei das Bild der Linie 2536,7 Å in der Breite vom 1 mm verwendet wurde. Eine Hg-Lampe diente nach einstündigem Brennen bei konstanter Spannung einer Akkumulatorenbatterie von 220 Volt als Lichtquelle, im Strahlengang

befand sich ein verstellbarer rotierender Sektor [1]). Mit diesem ließen sich bei einer Tourenzahl von 120 pro Minute und Belichtungsdauer von $^1/_8$ Minute mehr als sechs um den Faktor zwei verschiedene Lichtintensitäten herstellen. Die Intensitätsmarken lagen auf einer Platte dicht untereinander und wurden mit einem Hartmannschen [2]) Mikrophotometer ausphotometriert. Ein Schwärzungsmaß stand in der Hartmannschen Intensitätsskale Nr. 23 zur Verfügung. Als Beispiel bringen wir eine so gewonnene Schwärzungskurve. In der Fig. 1 bedeutet die obere Kurve die Fortsetzung der unteren. Die Marke zeigt ungefähr die von uns im Gebiet des Bandenspektrums verwendete kontinuierliche Schwärzung an. Hiermit ist die oben gestellte Forderung erfüllt. Um die Fehler, welche die örtliche Inkonstanz der photographischen Platten [Agfa-Ultra-Spezial] mit sich bringt, nach Möglichkeit auszumerzen, wurden die miteinander zu vergleichenden Aufnahmen nur auf einer Platte dicht nebeneinander aufgenommen. Dieser Fehler und der sich beim Ausphotometrieren ergebende sind jedoch klein im Vergleich zu dem mit der obenerwähnten Temperaturverbreiterung der Bande im Zusammenhang stehenden. Der Versuch ging dann folgendermaßen vor sich.

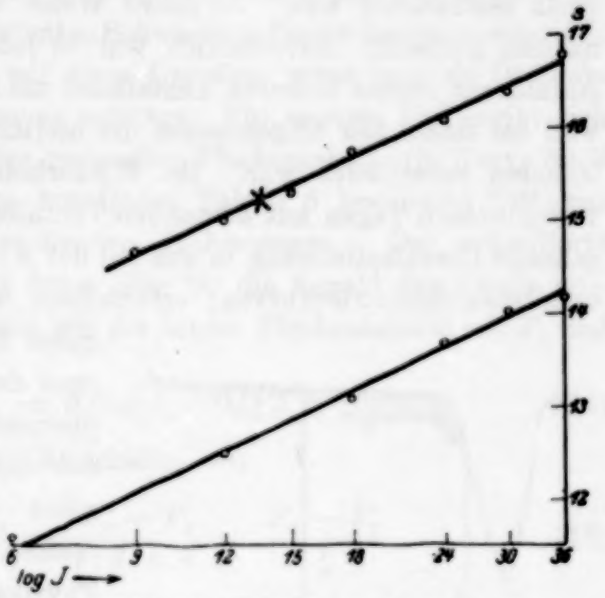


Fig. 1. Schwärzungskurven.

Die ersten drei Aufnahmen wurden jedesmal bei Sättigungsdruck des Hg gemacht. Die beiden Öfen befanden sich hier auf gleicher Temperatur, die einzelnen Aufnahmen unterschieden sich durch eine Temperaturdifferenz von 5°. Die Dampfdrucke wurden dann, wie schon erwähnt, einer Dampfdrucktabelle [3]) entnommen. Das Einrichten der gleichen Temperatur in beiden Öfen nahm so viel Zeit in Anspruch, daß man mit einem eingetretenen Gleichgewicht im Absorptionsgefäß rechnen durfte. Die einzelnen Aufnahmen hatten eine Belichtungszeit von 1,5 Minuten,

[1]) A. O. Weber, Ann d. Phys. **45**, 801, 1914.
[2]) J. Hartmann, ZS. f. Instrkde. **19**, 98, 1899.
[3]) M. Kundsen, Ann. d. Phys. **29**, 193, 1909.

die jedoch jedesmal in der Mitte durch eine Pause unterbrochen wurde, um die Temperatur möglichst gut nachzuregulieren und ferner den stark belasteten Glühdraht der Lampe in nicht zu schlechtem Vakuum zu brennen. (Die Lampe befand sich dauernd an der Pumpe.) Bei den letzten vier Aufnahmen wurde mit überhitztem Dampfe gearbeitet. Dazu befand sich der große Ofen auf 1000° abs. bei allen Aufnahmen, der kleine Ofen auf niederer Temperatur, die unter den einzelnen Aufnahmen wieder 5° Differenz hatte und für den Quecksilberdampfdruck im Absorptionsgefäß bestimmend war. In dieser Weise wurde eine große Reihe Aufnahmen gemacht. Erforderlich war es jedoch, daß bei einer Reihe (7) Aufnahmen immer dasselbe Tantalband als Lichtquelle verwendet wurde, weil bei einem neu eingezogenen die hiermit erreichte Intensität von der früheren verschieden war. Bei Wiederholung derselben Aufnahmen an verschiedenen Tagen mit demselben Tantalband zeigte sich eine sehr weitgehende Übereinstimmung in den bei der Ausphotometrierung der Banden erhaltenen Registrierkurven; erforderlich war aber hierzu ein möglichst gutes Halten der Temperatur während der Belichtungszeit. Das Ausphotometrieren der Banden ließ sich mit dem vorhandenen Hartmannschen Mikrophotometer nicht erreichen und wurde im Hamburger Physikalischen Institut von Herrn Dr. Blunk mit dem Kochschen Photometer freundlicher Weise für uns besorgt, wofür wir auch hier unseren herzlichen Dank sagen möchten. Von der Zahl der gemachten Aufnahmen ist von den das Resultat bestimmenden sieben die Photometerkurve Nr. 2 in der Fig. 2 hier wiedergegeben. Zur Ausmessung der Registrierkurven erfolgte ihre Übertragung von den Glasplatten auf Koordinatenpapier. Durch Übereinanderlegen der durchsichtigen Glasplatten fiel es nicht schwer, die Linie 2536,7 Å zu rekonstruieren und eine Schwärzung einzuzeichnen, die ohne das Auftreten der Bande vorhanden wäre (siehe Fig. 2). Man erhält so gleichzeitig den örtlichen Anfang und das Ende der Bande, durch die zwei senkrechte Linien gezogen wurden. Die untere horizontale Linie ist Nullinie für die Schwärzung. Die Intensität des Lichtes, das im fraglichen Spektralbereich die Platte erreicht hätte, wenn keine Bande vorhanden wäre, muß nun im Zusammenhang stehen mit dem

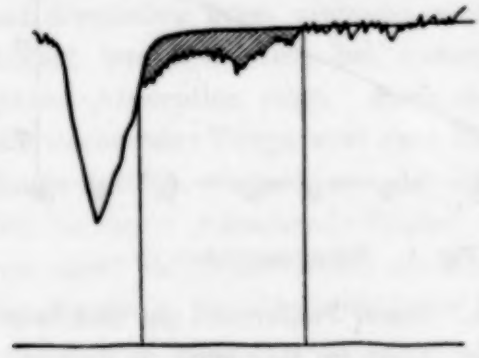


Fig. 2. Photometerkurve (ungefähr natürliche Größe).

Flächeninhalt, der gebildet ist von der Nullinie der Schwärzung, den beiden eingezeichneten Vertikallinien, der eingezeichneten maximalen Schwärzungslinie und einem Stücke der Linie 2536,7 Å. Durch die Bandenabsorption wird das Licht geschwächt; seine Intensität wird dann durch den Flächeninhalt charakterisiert, der durch die Nullinie, die beiden Senkrechten und die wirklich gemessene Photometerkurve der Bande begrenzt wird. Um den Zusammenhang zwischen Lichtmenge und zugehörigem Flächeninhalt angeben zu können, muß beachtet werden, daß das Kochsche Photometer nicht Lichtintensitäten, sondern Schwärzungen registriert. Im Bereich der normalen Schwärzung liegen die entsprechenden Ausschläge des Photometers auf einer Geraden, wenn man als Ordinate die Logarithmen der Lichtmengen aufträgt. Für unseren Fall ergibt sich also für die Differenz der beiden genannten Flächeninhalte (in Kurve Nr. 2 gestrichelt) die bis auf einen konstanten Faktor δ bestimmte Differenz der Logarithmen der entsprechenden Lichtmengen. Der schraffierte Flächeninhalt ist also ein Maß für n oder für die Anzahl der jeweils vorhandenen Moleküle. Bezeichnen wir die beiden Flächeninhalte mit F_0 und F_1, so ist

$$F_0 - F_1 = \delta (\log J_0 - \log J_1); \tag{14}$$

nach Einsetzen in Gleichung (13) erhalten wir

$$n = \frac{\log J_0/J_1}{\varepsilon . d . k} = \frac{F_0 - F_1}{\varepsilon . d . k . \delta} = \frac{F_0 - F_1}{\zeta} . \tag{15}$$

ζ setzt sich zusammen aus dem Produkt unbekannter Konstanten. Beim Einsetzen des Wertes n aus Gleichung (15) in die Gleichung (11) nimmt man ζ mit in den aus Unbekannten gebildeten Wert des ersten Logarithmus und erhält so

$$\log \frac{V . N}{C' . \zeta R} + \frac{U_0}{\varepsilon R T} + \log \frac{P^2}{(F_0 - F_1) . T^{3/2}} = 0 \tag{16}$$

oder

$$x' + y . b + l' = 0. \tag{17}$$

Die beiden Flächeninhalte wurden wiederholt ausplanimetriert. Dem Werte $(F_0 - F_1)$ wurde dann wegen der anfangs besprochenen Unsicherheiten ein Fehler von $\pm$ 10 Proz. zuerteilt. Tabelle 1 gibt die Flächeninhalte wieder. In Tabelle 2 sind die gewählten Versuchsbedingungen mit Fehlerangabe zusammengestellt.

Hiermit sind alle Größen, aus denen sich b und l' in Gleichung (17) zusammensetzen, bekannt. Die Gleichungen (17) liefern für y den Wert $1{,}37 \pm 0{,}31$; die Wärmetönung U_0 beträgt hiernach 1,4 Kilokalorien.

Der angegebene Fehler $\pm 0{,}31$ von y ist mittlerer Fehler, das Resultat wird wahrscheinlich genauer sein als berichtet.

Tabelle 1.

ν	$F_0 \frac{mm^2}{4} =$	$F_1 \frac{mm^2}{4} =$	$(F_0 - F_1) \frac{mm^2}{4}$	
1	230	220	10	
2	230	213	17	
3	230	203	27	Fehler
4	228	218	10	$\pm$ 10 Proz.
5	228	212	16	
6	228	208	20	
7	228	204	24	

Tabelle 2.

ν	t^0 Celsius	$p_{mm\,Hg}$
1	205 $\pm$ 1	20,5 $\pm$ 1
2	210 $\pm$ 1	23,4 $\pm$ 1
3	215 $\pm$ 1	28,0 $\pm$ 1
4	727 $\pm$ 5	43,6 $\pm$ 1,5
5	727 $\pm$ 5	50,3 $\pm$ 1,5
6	727 $\pm$ 5	57,7 $\pm$ 1,5
7	727 $\pm$ 5	66,3 $\pm$ 1,5

Ein Teil der in dieser Arbeit benutzten Apparate ist aus Mitteln angeschafft worden, die Herrn Professor Franck vom Elektrophysik-Ausschuß zur Verfügung gestellt wurden. Hierfür erlauben wir uns unseren besten Dank auszusprechen.

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen Herrn Professor Franck für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit und die erteilten Ratschläge meinen herzlichen Dank zu sagen.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität.

Über den Mechanismus der lichtelektrischen Wirkung.

Von **Satyendra Ray** in Lucknow, Indien.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 2. Juni 1925.)

Verfasser hat früher gezeigt, daß in einer Maxwellschen elektromagnetischen Welle das Verhältnis a/λ zwischen der Amplitude und der Wellenlänge für jede Schwingungszahl konstant sein muß. Aus diesem Resultat wird hier auf Grund des Energieprinzips abgeleitet, daß im Falle, daß die von einem Schirm absorbierte Lichtenergie nur in elektrische Arbeit umgesetzt wird, nämlich in Ablösungsarbeit der an den Wänden des Körpers adsorbierten Ionen, die Einsteinsche Bedingung $Ve = h\nu$ nach der klassischen Elektrodynamik gültig ist.

In den Annalen der Physik, Februar 1925, hat Yu Chen Yang einige interessante Messungen mit dem Millikan-Ehrenhaftschen Kondensator veröffentlicht.

In einer Abhandlung im Lucknow University Journal für Mai 1925 habe ich aus den Beobachtungen Yangs den Schluß gezogen, daß die Sättigungsladung e_p eines durch ultraviolettes Licht belichteten Teilchens vom Radius a die Bedingung

$$\frac{e_p}{a} = \text{konstant} \tag{1}$$

erfüllen muß. Mit anderen Worten: das Potential, welches der Probekörper erreicht, hängt nur von seiner Substanz und von der Art des einfallenden Lichtes ab. Das ist der wohlbekannte photoelektrische Effekt, welcher früher bereits an ausgedehnten Flächen erhalten wurde. Yang hat ganz dasselbe Ergebnis mit der sehr kleinen sphärischen Oberfläche der ultramikroskopischen Probekörper gewonnen.

Weil das Stokessche Gesetz die Erfüllung der Bedingung

$$v_0 = \frac{e}{6\pi\eta a} \tag{2}$$

verlangt, wobei v_0 die Beweglichkeit, d. h. die Teilchengeschwindigkeit unter dem Einfluß eines Einheitsfeldes bedeutet, so folgt sofort aus der von Yang gefundenen Unveränderlichkeit des Wertes von e/a die Unveränderlichkeit des Wertes von v_0 für alle Teilchen desselben Stoffes, unabhängig vom Teilchenradius.

In einer noch nicht veröffentlichten Abhandlung über die Photophorese in Flüssigkeiten hat Verfasser eine bei Prof. A. W. Porter am University College in London ausgeführte Arbeit erwähnt. Es ist dort gezeigt worden, daß in einem Sol oder in einer Emulsion die photophoretische Geschwindigkeit der Teilchen vom Radius unabhängig ist. Verfasser suchte diese Erscheinung durch die Hypothese zu erklären, daß die Teilchen mit der umgebenden Flüssigkeit in irgend einer unbekannten Weise verbunden seien. Yangs Versuche mit einzelnen Teilchen, die die Unveränderlichkeit des Wertes von e/a beweisen, ermöglichen es nun, diese Resultate bezüglich der Photophorese in Flüssigkeiten unmittelbar aus der Gleichung (2) zu erklären. Wenn e/a für die von der Flüssigkeit umgebenen Teilchen, ebenso wie für luftumgebene Teilchen konstant ist, so wird v_0 für alle Teilchen gleich sein. Daß dies im Falle der von Flüssigkeit umgebenen Teilchen richtig ist, hat Verfasser schon experimentell nachgewiesen; für die von Luft umgebenen Teilchen fehlt dieser Nachweis zurzeit noch. Yang selbst teilt keine photophoretischen Geschwindigkeitsmessungen seiner Probekörper mit. Solche gleichzeitigen Messungen von v_0 und von e/a wären sehr wünschenswert.

Daß v_0 für alle kataphoretischen Teilchen desselben Stoffes gleich ist, ist ein wohlbekanntes Phänomen. Weil v_0 bei kataphoretischen wie auch bei photophoretischen Erscheinungen experimentell als konstant gefunden ist, und daher aus dem Stokesschen Gesetz die Unveränderlichkeit des Wertes von e/a in beiden Erscheinungen folgt, so sind wir berechtigt zu behaupten, daß Kataphorese und Photophorese einander nicht nur äußerlich ähnlich sind.

Yangs Probekörper sind Suspensoide in Luft, und müssen daher als solche einen gewissen kataphoretischen Wert e/a besitzen. Aber der Probekörper wird an seiner Oberfläche Ionen von entgegengesetztem Vorzeichen adsorbieren und demnach sich elektrisch neutral verhalten. Die sogenannte Entladung der Teilchen durch ultraviolettes Licht ist nur ein Ablösungsprozeß, bei dem die adsorbierte Ionenschicht fortgeschafft wird, so daß sich die wahre kataphoretische Ladung offenbart.

Nun habe ich in einer früheren Mitteilung[1]) schon gezeigt, daß eine strenge Lösung der Maxwellschen Gleichungen ein stationäres gleichförmiges elektrisches Feld in der Fortpflanzungsrichtung einer elektromagnetischen Welle erfordert. Die Notwendigkeit eines solchen elek-

[1]) Satyendra Ray, Phys. Rev. **18**, 377—379, 1921.

trischen Feldes war auch Maxwell selbst nicht unbekannt [1]). Die Ansicht, daß die Röntgenstrahlen Impulse sind, die sich längs der Faradayschen Kraftlinien, welche von Elektronen ausgehen, fortpflanzen, stützt dieses mathematische Ergebnis.

Für den photoelektrischen Effekt haben wir die Einsteinsche Bedingung

$$Ve = h\nu.$$

Da Ve die Dimensionen einer Arbeit hat, so ist

$$\left[\frac{A}{\nu}\right] = [h]. \tag{3}$$

Das bedeutet, daß die Arbeit für die Schwingungsperiode in einer Lichtwelle konstant ist. Für die Maxwellsche Lichtwelle ist diese Bedingung erfüllt, so daß das Plancksche h gleich oder proportional der Energie ist, welche von der Lichtquelle während einer Schwingung ausgeht [2]).

Wird diese Energie an dem Hindernis, auf das das Licht fällt, absorbiert, so wird sie teils in Wärme verwandelt, teils in mechanische Arbeit infolge des auftretenden Strahlungsdrucks, teils als zerstreute Strahlung von dem Körper wieder ausgesandt oder anderweitig in elektrische Energie verwandelt, wie beim photoelektrischen Effekt.

Ohne genaue Kenntnis von dem Mechanismus der letzteren Erscheinung kann man auf Grund des Energieprinzips behaupten, daß in dem Falle, daß die absorbierte Lichtenergie nur in elektrische Ablösungsarbeit der adsorbierten Ionen umgesetzt wird, das Potential proportional sein muß der von dem Probekörper in der Zeiteinheit absorbierten Strahlungsenergie. Daher folgt das Einsteinsche Gesetz, nämlich

$$Ve = h\nu,$$

auf Grund des Energieprinzips unmittelbar aus der Unveränderlichkeit des Wertes von a/λ in der Maxwellschen Lichtwelle.

Das ist aber nur richtig in dem Falle, daß das Licht von einer punktförmigen Lichtquelle ausgeht, welche in einer festen Entfernung von dem Körper ruht.

Die experimentell bestätigte Unabhängigkeit des Wertes von V von der Entfernung und der Zahl der punktförmigen Lichtquellen führt notwendig zur Einsteinschen Ätherfadentheorie. Ein Atommodell, welches diese

---

[1]) Satyendra Ray, ZS. f. Phys. 8, 144, 1922.
[2]) ZS. f. Phys. 8, 143, 1922.

Bedingung erfüllt, und welches auch die Linienspektren erklärt, ist in der Mainummer des Lucknow University Journal beschrieben.

Das Potential muß von der in der Zeiteinheit empfangenen Energie abhängen, weil der sogenannte Entladungsprozeß ein Gleichgewichtszustand ist zwischen Adsorptions- und Ablösungsprozessen, die gleichzeitig und fortdauernd stattfinden. Hier muß das schon erwähnte stationäre elektrische Feld in der Fortpflanzungsrichtung eine Rolle spielen. Die periodische elektrische Kraft löst gewissermaßen die adsorbierten Ionen von der Wand des Probekörpers ab, und danach befördert das stationäre Feld sie fort.

Als erste Annäherung werden wir die Adsorption zu einem bestimmten Zeitpunkte als proportional dem gleichzeitigen Potential V annehmen können, und so erhalten wir für das Gleichgewicht zwischen Adsorptions- und Ablösungsprozessen die Bedingung

$$k_1 \nu dt - k_2 V dt = \frac{dV}{dt} \cdot dt, \tag{4}$$

wobei $k_1 \nu$ die von der photoelektrischen Wirkung verursachte Zunahme des Potentials bedeutet, und $k_2 V$ die Abnahme desselben infolge der gleichzeitigen Adsorption. Das gibt sofort

$$V = A e^{-k_2 t} + \frac{k_1}{k_2} \nu. \tag{5}$$

Wenn $t = \infty$, so ist

$$V = \frac{k_1}{k_2} \nu.$$

Daher ist das Plancksche h gegeben durch die Formel

$$h = \frac{k_1}{k_2} e.$$

Ist $V = 0$, so ist für $t = 0$ $A = -h\nu$. So erhalten wir aus Gleichung (5)

$$Ve = h\nu(1 - e^{-k_2 t}). \tag{6}$$

In anderen Worten, das Potential nimmt mit der Zeit in derselben Weise zu wie der elektrische Strom in einem Stromkreis mit Induktion. Daher ist die von Yang gefundene Relaxationszeit, welche mit der Zeit bis zur Erreichung der Endaufladung in Zusammenhang steht, eine Funktion der Größe k_2 in unserer Gleichung (6).

In Gleichung (4) haben wir einen wichtigen physikalischen Faktor vernachlässigt. Wenn das Wesen des photoelektrischen Effekts in dem Fortschaffen der adsorbierten Schicht bestände, so wäre die Sättigungs-

ladung nicht nur durch die von der Lichtwelle pro Sekunde geleistete Arbeit bestimmt, sondern auch durch die kataphoretische Ladung des Probekörpers. Es ist klar, daß, wenn alle adsorbierten Ionen oder ablösbaren Elektronen weggeschafft sind, das Potential des Probekörpers nicht mehr zunehmen kann. Hierdurch ist eine maximale Aufladung des Körpers bedingt. Von da ab wird die von dem Probekörper absorbierte Lichtenergie keine Zunahme der elektrischen Ladung oder des Potentials mehr bewirken.

Wenn wir aus Yangs Beobachtungen die Sättigungswerte e_p der photoelektrischen Ladung entnehmen und sie durch den Teilchenradius a dividieren, so erhalten wir als Wert von e_p/a für die verschiedenen Teilchen 0,161, 0,154, 0,155, 0,156, 0,151, 0,160, 0,167, 0,158, 0,167, 0,158 . 10^{-2}, wir können ihn also als konstant ansehen. Wenn sich eine periodische elektrische Kraft von der effektiven EMK V überlagert, so nimmt die Ladung des Probekörpers zu. Ziehen wir von dem Endaufladungswert e_m die durch ultraviolettes Licht erzeugte Sättigungsladung e_p ab, so erhalten wir die durch die periodische EMK erzeugte Ladung e_v. Aus Yangs Beobachtungen erhalten wir die folgenden entsprechenden Werte von V und e_v.

a		V in Volt				
		0	500	1500	3000	6000
7,0	e_v	1,13	0,83	1,57	2,05	2,25
7,2		1,11	0,96	1,64	2,16	2,57
7,8		1,21	0,77	1,71	2,53	3,14
8,2		1,28	0,79	2,06	3,06	3,55
8,3		1,25	0,85	2,06	2,85	3,65
8,7		1,39	0,72	2,21	2,93	3,55
9,0		1,50	0,71	2,13	3,09	3,82
9,2		1,46	0,80	2,15	3,26	4,12
9,7		1,62	0,86	2,27	3,17	4,37
12,1		1,94	1,51	3,37	4,87	6,27
	(e/a)	0,1587	0,1009	0,2416	0,3418	0,4201

Wenn wir die 6000 Volt entsprechende Ladung als die Sättigungsladung betrachten, so sehen wir, daß das Potential des Probekörpers annähernd nach der Formel zunimmt

$$\frac{e}{a} = 4{,}201\,(1 - e^{-0{,}0003031\,V}), \qquad (7)$$

welche von derselben Gestalt ist wie Gleichung (6).

Die graphische Darstellung ist aus den wirklichen Beobachtungen gebildet, nicht aus der Gleichung (7). Sie scheinen auf einen Inflexionspunkt zwischen 0 und 500 Volt hinzudeuten. Aber weil e_v/a für verschiedene Teilchen nicht in gleichem Grade gleich ist, wie e_p/a, lohnt es sich nicht, an dieser Stelle darauf einzugehen und zu zeigen, wie man Gleichung (7) theoretisch oder empirisch ändern muß. Daß die Kurven für verschiedene Probekörper gleich sind, hat Yang selbst bemerkt. Aber daß eine Sättigungsladung erreicht ist, behauptet er nicht. Geschweige denn weist er auf eine Ähnlichkeit hin zwischen seiner Kurve und der Sättigungskurve oder der Kurve, die die Veränderung der spezifischen Wärme fester Körper mit der Temperatur darstellt.

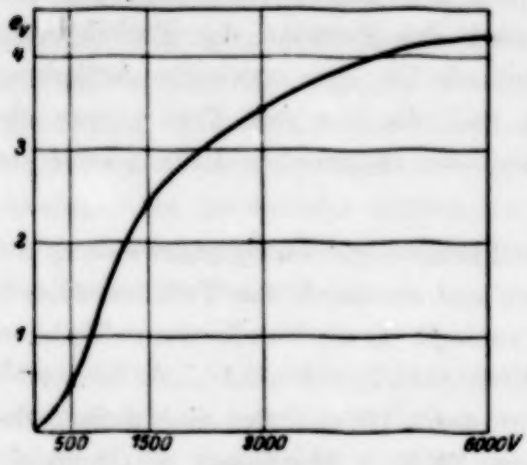


Fig. 1.

Lucknow University, 7. Mai 1925.

Über den selektiven Photoeffekt am Strontium.

Von **Robert Döpel**, zurzeit in Göttingen.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1925.)

Es wird gezeigt, daß man an Sr-Spiegeln ebenso wie an Ba-Spiegeln das Maximum eines selektiven Photoeffekts mit dem charakteristischen Einfluß des elektrischen Lichtvektors nachweisen kann.

§ 1. In der Alkaligruppe haben Pohl und Pringsheim einen selektiven Photoeffekt an allen Metallen außer Cs nachweisen können. Die Angabe von E. F. Seiler[1]), daß Cs bei etwa 580 mμ ein selektives Maximum besitze, bedarf wohl noch der Nachprüfung. Unter den Erdalkalimetallen ist ein selektiver Effekt bisher nur am Barium bekannt. In Fig. 1 sind die von Pohl in der Elster-Geitel-Festschrift[2]) veröffentlichten Messungen noch einmal abgedruckt[3]). Im Gegensatz zum Ba haben Pohl und Pringsheim[4]) am Calcium nur ein wenig ausgeprägtes Maximum bei etwa 360 mμ gefunden, jedoch trotz einwandfreier Spiegelflächen stets unabhängig von der Orientierung des Lichtvektors. Angesichts dieser Sachlage war es erwünscht, das im periodischen System zwischen Ba und Ca stehende Erdalkalimetall Strontium auf die Existenz eines selektiven Photoeffekts hin zu untersuchen. Das geschieht in der vorliegenden Arbeit.

§ 2. Versuchsanordnung. Die Strontiumspiegel wurden im Hochvakuum durch Niederschlagen des Dampfes auf einer Glasplatte hergestellt[5]). Als Ausgangsmaterial diente metallisches Sr, das wir der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. B. Neumann in Breslau verdanken. Fig. 2 zeigt die benutzte Photozelle im Querschnitt. Diese bestand aus einer Glaskugel von 16 cm Durchmesser mit mehreren Ansätzen für Ein-

---

[1]) Astrophys. Journ. **52**, 129, 1920.

[2]) Braunschweig, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, 1915, S. 192.

[3]) H. E. Ives und A. L. Johnsrud haben jüngst veröffentlicht (Astrophys. Journ. **40**, 231, 1924), die maßgebende Rolle des elektrischen Lichtvektors sei nur für die flüssige KNa-Legierung erwiesen gewesen. Die Autoren haben dabei offenbar diese alten Messungen an Ba übersehen und desgleichen die neuere Arbeit von K. Farwig (ZS. f. Phys. **21**, 38, 1924), die analoge Messungen an flüssigen K-Spiegeln enthält. — T. W. Case hat neuerdings behauptet (Phys. Rev. **17**, 398, 1921), Ba habe das Maximum seiner lichtelektrischen Empfindlichkeit im Orange, doch hat er seine Photoströme nicht auf gleiche Lichtenergie bezogen.

[4]) Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 111, 1913.

[5]) R. Pohl und P. Pringsheim, ebenda **14**, 506, 1912.

und Austritt des Lichtes, Aufnahme des Destillationsofens und Lagerung der Spiegelachse. Q stellt das elektrisch heizbare Quarzröhrchen dar, das mit einigen Körnchen Strontium beschickt wurde. Die Zuführung des Heizstromes erfolgte durch einen in eine Glaskappe K eingeschmolzenen Glühlampenfuß F. Die Glaskappe wurde auf den Schaft der Photozelle mit weißem Siegellack aufgekittet, die Kittstelle mit Wasser gekühlt. Gegenüber dem Quarzröhrchen befand sich eine von außen magnetisch drehbare Glasplatte G, deren Maße ($3{,}6 \times 7$ cm) ausreichten, um auch bei einem Einfallswinkel von 75° noch alles ankommende Licht aufzufangen. Die Evakuation der Zelle erfolgte mittels einer Quecksilberdampfstrahlstufenpumpe. Das Vakuum wurde mit einem kleinen Mac Leod-Manometer kontrolliert. Bei längerem Vorglühen des Drahtes konnte der Gasdruck während der Destillation leicht unter $5 \cdot 10^{-4}$ mm gehalten werden; im übrigen wurde meist Klebvakuum erreicht. Eine genaue Justierung des Spiegels wurde dadurch erreicht, daß Zelle, Pumpe und Manometer auf einem auf einem Drehstativ ruhenden Kreuzschlitten montiert wurden. Die Metallschichten zeigten einwandfrei spiegelnde Oberflächen.

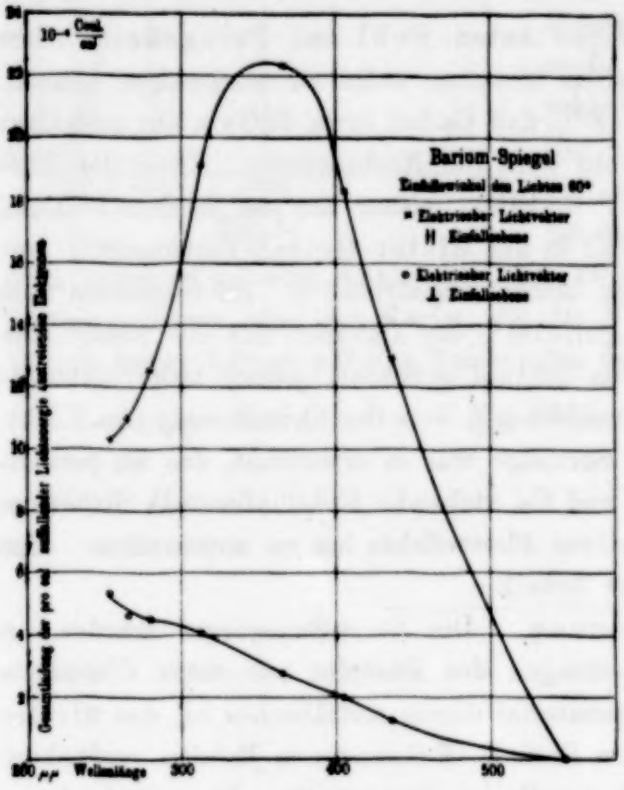


Fig. 1.

Die von der Ofenöffnung ausgehenden Atomstrahlen beschlugen außer dem Spiegelträger die ganze Innenwand der Glaskugel, soweit sie nicht im Schatten des Spiegelträgers lag. Ein versilberter Fleck a stellte den elektrischen Kontakt zwischen dieser Sr-Schicht und dem Pt-Draht P her. Man konnte so den Sr-Beschlag der Kugel als Anode benutzen. Das ergab zwei Vorteile: Man war sicher, nicht durch Streulicht an diesem Sr-Beschlag ausgelöste Elektronen mitzumessen, und

außerdem kam man mit kleinen Sättigungsspannungen aus. Es genügten schon 30 Volt, benutzt wurden 210 Volt.

Zur Messung des lichtelektrischen Elektronenstromes diente ein Einfadenelektrometer, teils in Ladeschaltung, teils parallel zu einem großen Flüssigkeitswiderstand mit unpolarisierbaren Elektroden[1]).

Der optische Teil[2]) der Versuchsanordnung mußte nach ausgedehnten Vorversuchen so getroffen werden, daß die Messung einer spektralen Empfindlichkeitskurve in wenigen Minuten durchgeführt werden konnte. Fig. 3 gibt eine Skizze. Die Quarzlinse L_1 bildet den Spalt M auf N

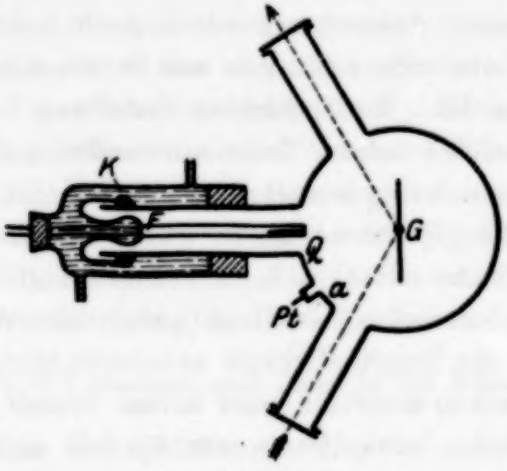


Fig. 2.

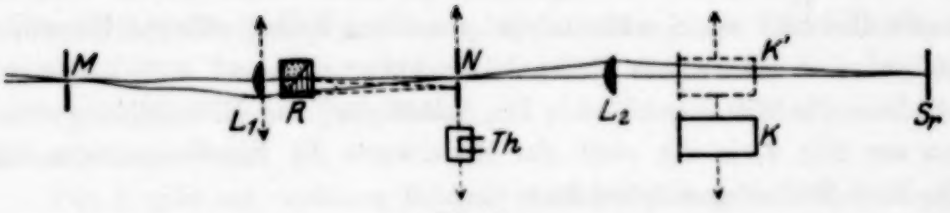


Fig. 3.

ab. Dabei durchläuft das Licht bei R ein Rochonquarzprisma, so daß es in zwei senkrecht zueinander polarisierte, divergente Strahlen zerlegt wird ($\delta = 1{,}5^0$). L_1 ist auf einen Schlitten zwischen Anschlägen derart verschiebbar angeordnet, daß nur das vom ordentlichen oder außerordentlichen Strahl erzeugte Bild des Spaltes M in den Spalt N fällt. Desgleichen sind N und die Thermosäule Th verschiebbar montiert in einer Weise, die es ermöglicht, durch einen Handgriff den Spalt der

[1]) Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 173, 1913.

[2]) Großenteils aus Mitteln des Elektrophysikausschusses beschafft.

Thermosäule an Stelle des Spaltes N zu bringen. L_3 ist eine Flußspatlinse, die N auf den Strontiumspiegel Sr abbildet. Da die Energiemessungen mit Thermosäule und Galvanometer relativ lange dauern, so diente die Thermosäule nur zur Eichung einer lichtelektrischen K-Zelle. Diese Zellen wurden dann in der verschiebbaren Stellung $K \longleftrightarrow K'$ wenige Sekunden vor oder nach der Messung des Sr-Photostromes einer Spektrallinie zur Messung ihrer Energie benutzt (Einfadenelektrometer). Die Energiemessung erfolgt erst hinter dem Polarisationsprisma, da die beiden Komponenten nach Passieren des Monochromators verschieden sein können.

§ 3. Die gesamte Apparatur wurde zunächst mehrfach in der Weise durchgeprüft, daß statt eines Spiegels aus Sr ein solcher aus Ca untersucht wurde. Das Bild der spektralen Verteilung bot gegenüber dem bisher bekannten nichts neues: Trotz einwandfreier Spiegel gab es bei schräger Inzidenz nur wenig ausgeprägte Maxima, die von der Lage des Lichtvektors unabhängig waren. Dabei waren die Messungen gut reproduzierbar, man konnte selbst nach 24 Stunden noch Messungen an der gleichen Fläche wiederholen. — Ganz anders aber beim Sr. Bei Sr war die Konstanz der Empfindlichkeit außerordentlich gering. Es kam vor, daß Flächen schon innerhalb einer halben Stunde ihre Empfindlichkeit völlig einbüßten. Infolgedessen war für jede einzelne Meßreihe ein neuer Spiegel erforderlich. Insgesamt wurden etwa 40 Spiegel hergestellt. Trotz der gesteigerten Meßgeschwindigkeit machte sich der Gang der Empfindlichkeit schon während der einzelnen Reihen störend bemerkbar. Infolgedessen wurde jede Reihe im Spektrum hin und zurück gemessen und dann die Mittel gebildet. Die Zulässigkeit der Mittelbildung ersieht man aus Fig. 4, in die statt der Mittelwerte die Einzelmessungen beim Hin- und Rückweg eingezeichnet sind.

Trotz dieser lästigen Schwierigkeiten gelang es, spektrale Empfindlichkeitsverteilungskurven für beide Hauptlagen des elektrischen Vektors bei drei verschiedenen Einfallswinkeln φ durchzuführen, und zwar für jeden Winkel in mindestens drei unabhängigen Reihen. Die Reihen stimmten unter sich soweit überein, daß es genügt, für jeden Einfallswinkel ein Kurvenbild zu geben. Das ist in den Fig. 4 bis 6 geschehen, und zwar des Vergleiches halber stets in solchem Ordinatenmaßstab, daß der normale Photoeffekt im Falle $\mathfrak{E}_\perp$ bei $\lambda = 254\,\mathrm{m}\mu$ stets den beim Ba in Fig. 1 gezeichneten Wert annimmt.

Bei allen drei Einfallswinkeln fehlt das Maximum, wenn der elektrische Vektor senkrecht zur Einfallsebene schwingt ($\mathfrak{E}_\perp$), also keine

zur Metalloberfläche senkrechte Komponente besitzt. Hingegen tritt stets ein Maximum auf, wenn der elektrische Vektor in der Einfallsebene schwingt ($\mathfrak{E}_\parallel$), und zwar tritt es bei den hohen Einfallswinkeln von 60 bzw. 75° erheblich mehr hervor, als bei einem solchen von nur 30°, der nur eine kleine Komponente des Vektors senkrecht zur Metalloberfläche entstehen läßt. Wir finden also die charakteristischen Erscheinungen des selektiven Photoeffektes.

Allerdings wird man einwenden, daß das Verhältnis $\mathfrak{E}_\parallel/\mathfrak{E}_\perp$ hier beim Sr erheblich hinter dem am Ba beobachteten zurückbleibt. Doch ist dem folgendes entgegenzuhalten:

Es wurde am Anfang dieses Paragraphen betont, daß die lichtelektrische Empfindlichkeit eine die Messungen erschwerende zeitliche Abnahme zeigt. Diese Abnahme tritt für $\mathfrak{E}_\parallel$ rascher ein als für $\mathfrak{E}_\perp$. Um das zu zeigen, habe ich einmal bei $\lambda = 405\,\mathrm{m}\mu$ den zeitlichen Gang der Empfindlichkeit für beide Hauptlagen des elektrischen Vektors und einen Einfallswinkel von 60° verfolgt. Die Fig. 7 gibt diese Messung. Man sieht, daß bei dieser nicht einmal im Gebiet des Maximums gelegenen Wellenlänge das Verhältnis $\mathfrak{E}_\parallel/\mathfrak{E}_\perp$ zwei Minuten nach Schluß der Destillation mit $\frac{10{,}8}{1{,}4} = 7{,}7$ einsetzt und dann in 20 Minuten auf $\frac{1{,}9}{4} = 3{,}7$ heruntersinkt. Eine Extrapolation der Kurven auf den Augenblick der Fertigstellung des Spiegels läßt für $\mathfrak{E}_\parallel/\mathfrak{E}_\perp$ noch höhere Werte als 8 erwarten. Es lag daher nahe, die Messungen auszuführen, während sich dauernd frischer Sr-Dampf auf den Spiegel niederschlägt. Vorversuche am Ca ließen dies Verfahren sehr aussichtsreich erscheinen, beim Sr aber wurde gar nichts erreicht, die Messungen streuten derart, daß sie nicht zu deuten waren.

Fig. 8 gibt ein weiteres Beispiel dafür, daß das Verhältnis $\mathfrak{E}_\parallel/\mathfrak{E}_\perp$ auch beim Sr erheblich höhere Werte annehmen kann, als man den Fig. 4 bis 6 entnehmen würde. In Fig. 8 wurde an einem frisch hergestellten Sr-Spiegel für beide Hauptlagen der Wellenlänge $365\,\mathrm{m}\mu$ der Einfallswinkel variiert: Man sieht, daß bei $\varphi = 75°$ der Wert $\mathfrak{E}_\parallel/\mathfrak{E}_\perp = 6{,}4$ erreicht wird. Es kann also nach den Messungen der Fig. 7 und 8 als erwiesen gelten, daß auch beim Sr die Vorzugsstellung des in der Einfallsebene schwingenden elektrischen Vektors viel ausgesprochener sein kann, als aus den Fig. 4 bis 6 hervorgeht.

§. 4. Selbstverständlich habe ich viel Zeit und Mühe darauf verwandt, die Variable herauszufinden, die die mehr oder minder große Ausbildung des selektiven gegenüber dem normalen Photoeffekt bestimmt.

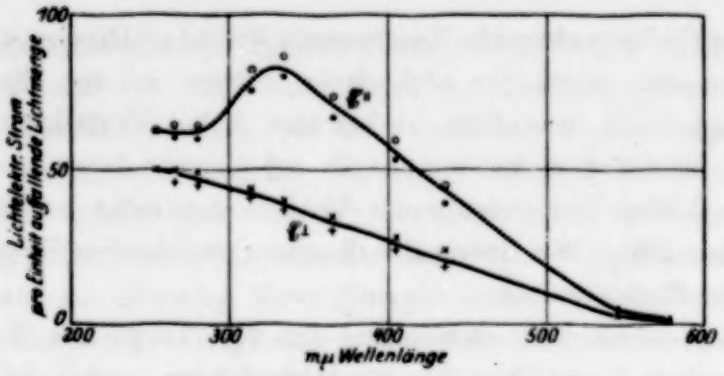


Fig. 4. Einfallswinkel $\varphi = 30^0$.

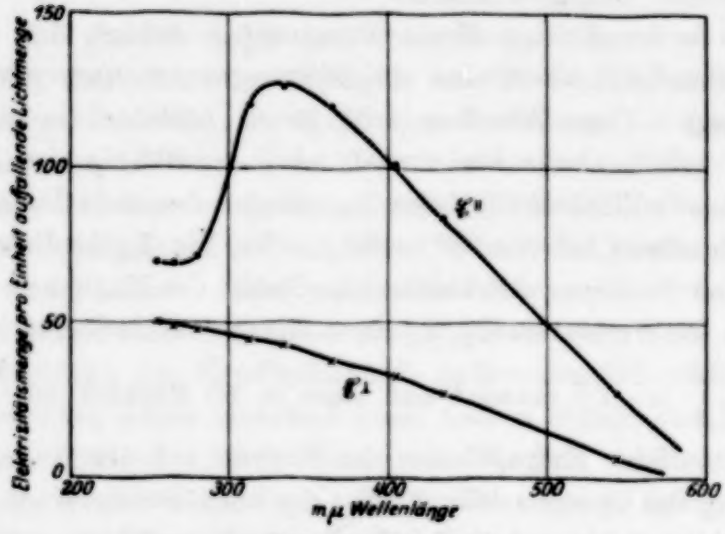


Fig. 5. $\varphi = 60^0$.

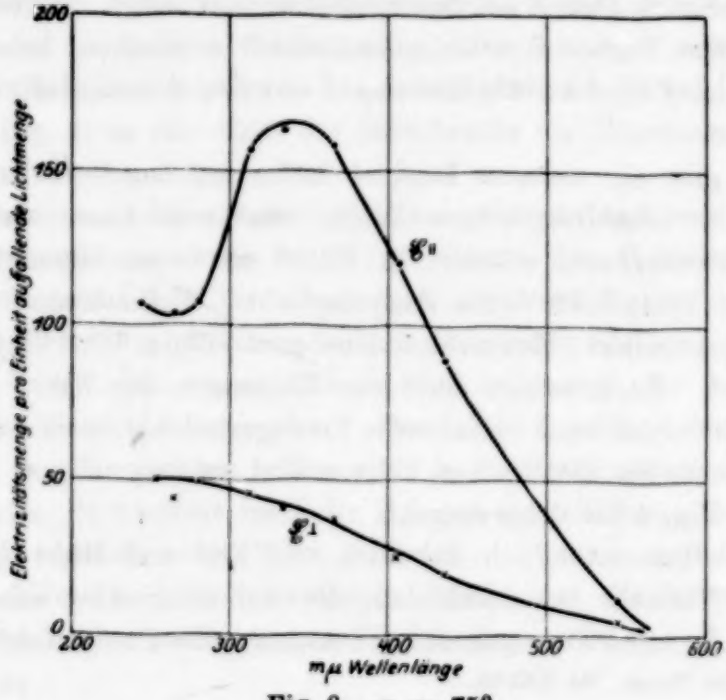


Fig. 6. $\varphi = 75^0$.

Man findet oft die Auffassung Wiedmanns[1]) angeführt, daß Wasserstoff für das Auftreten des selektiven Photoeffektes erforderlich sei. Allerdings übersehen die Zitate stets, daß sich der Wasserstoff in Wiedmanns Versuchen am Kalium nur in solchen Fällen als wirksam erwiesen hat, in denen er mit dem K reagierte und auf ihm eine graue Trübung[2]) hervorrief. Ich habe abwechselnd Destillationen im Hochvakuum und in trockenem Pd-Wasserstoff ausgeführt. Ich habe den Pd-Wasserstoff durch scharf mit P_2O_5 und K getrockneten elektrolytischen ersetzt; ich habe statt H_2 Wasserdampf mit Dampfdrucken genommen, wie sie Temperaturen von — 180° bis — 30° entsprechen. Es blieb nach wie vor eine Frage des Zufalls, ob $\mathfrak{E}_\parallel/\mathfrak{E}_\perp$

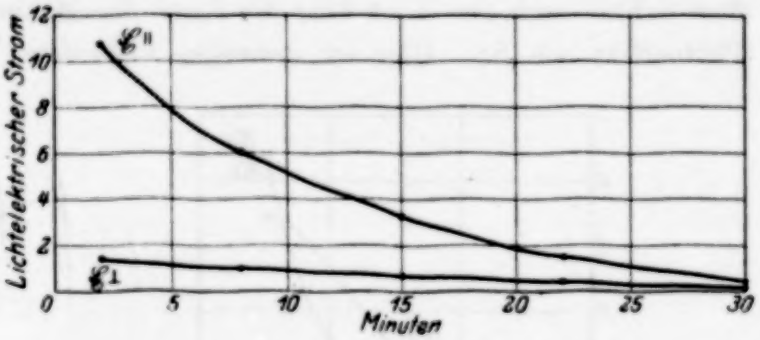


Fig. 7. $\lambda = 405\ m\mu$; $\varphi = 60°$.

die üblichen Werte erreichte, wie wir sie in den Fig. 4 bis 6 sehen, oder erheblich höhere, wie sie gleich nach der Destillation in den Fig. 7 und 8 vorhanden sind.

In Summa sind meine Versuche, die den selektiven Photoeffekt relativ zum normalen begünstigenden Bedingungen herauszufinden, ebenso erfolglos geblieben, wie die früheren von Pohl und Pringsheim[3]). Nach den anderen hier im Institut ausgeführten Arbeiten, z. B denen über das Quantenäquivalent beim lichtelektrischen Effekt[4]), ist es wohl das wahrscheinlichste, daß die Maxima des selektiven Photoeffektes Gebiete selektiver Lichtabsorption darstellen, die den Metallen im Zustand feinster Verteilung angehören. Dabei variiert die Lage des

---

[1]) G. Wiedmann, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 333, 1916.

[2]) Z. B. ebenda S. 336, dritter und fünfter Absatz.

[3]) Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 56, 1912; **15**, 176, 1913.

[4]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **17**, 331, 1923; Z. Gyulai, ebenda **32**, 103, 1925.

Maximums unter dem Einfluß benachbarter Moleküle, wie das Pohl und Pringsheim schon 1913 dargelegt haben [1]).

Was die Bedeutung der Vektorstellung anlangt, so dürften einseitige Bindungen des feinverteilten Metalls das Ausschlaggebende sein. Die Versuche von Ives [2]) an monomolekularen Schichten scheinen uns trotz mancher Bedenken in Einzelheiten erfolgversprechend zu sein. Was die Aufklärung des Vektoreinflusses anlangt, so wird man ja die Metalloberfläche mit allen ihren Unklarheiten und Schwierigkeiten beibehalten müssen. Was aber die Deutung der Maxima des selektiven Photoeffekts anlangt, so dürfte der von Gudden und Pohl beschrittene Weg der lichtelektrischen Leitung, der die Oberflächenschwierigkeiten radikal vermeidet, der aussichtsreichere sein.

§ 5. Zum Schluß noch ein Wort über die Lage des Maximums im selektiven Photoeffekt am Sr. Hier ist deswegen besondere Vorsicht

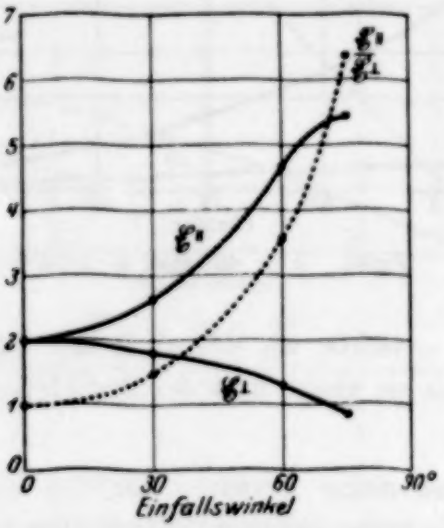


Fig. 8. $\lambda = 365$.

am Platze, weil sich z. B. im Landolt-Börnstein schon für andere Metalle Zahlenangaben finden, die sich nicht vertreten lassen. In den Fig. 5 und 6 findet sich das Maximum am Sr bei etwa 340 mμ. Es ist sicher durch den untergelagerten normalen Photoeffekt in Richtung kürzerer Wellenlängen verschoben. Außerdem ist möglich, daß beim Sr das gleiche auftritt, das Pohl für Ba erwähnt hat: Beim Ba erschien

[1]) Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 625, 1913, insbesondere S. 633. Es handelt sich um die spektrale Verschiebung der Kurven bei völliger Erhaltung ihrer scharfen, an Resonanzkurven erinnernden Gestalt, wie sie am K in O_2-reicher Umgebung gegenüber analogen Versuchen in Hydridumgebung gewonnen worden sind.

[2]) H. E. Ives, Astrophys. Journ. **40**, 209, 1924.

das Maximum im Unterschied zu Fig. 1 fast bis zu 400 mμ verschoben, falls der Ba-Spiegel die Innenwand eines schwarzen Körpers bildete. Gesichert scheint nur, daß das Maximum am Sr etwas kurzwelliger liegt als am Ba. Ein Einfluß des benutzten Ausgangsmaterials, des elektrolytisch dargestellten Metalls auf die Messungen der Fig. 4 bis 6, ist nicht zu befürchten. Denn man findet am Sr, das nach Matignon[1]) aus SrO mit Si im elektrischen Ofen reduziert wird, die gleiche Lage des Maximums, wie aus alten, nicht veröffentlichten Versuchen Pohls hervorgeht.

Zusammenfassung unter der Überschrift.

Göttingen, I. physikalisches Institut der Universität, Mai 1925.

[1]) C. Matignon, C. R. 156, 378, 1913.

Über den Einfluß eines wechselnden magnetischen Feldes auf die Polarisation der Resonanzstrahlung [1]).

Von **E. Fermi** und **F. Rasetti** in Florenz.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1925.)

Bekanntlich wird das Resonanzlicht vom Quecksilberdampf von einem passend gerichteten magnetischen Felde depolarisiert. Ist das Feld von der Größenordnung von nur einigen Gauß, so ist die Depolarisation unvollständig. In dieser Arbeit haben wir den Einfluß eines wechselnden Feldes von konstanter Amplitude und veränderlicher Frequenz untersucht. Man findet, daß die Depolarisation mit der Frequenz, selbst bei konstant gehaltener Amplitude, abnimmt, und zwar für Felder von einigen Gauß und Frequenzen von einigen Millionen. Theoretisch können diese Ergebnisse durch die Annahme gedeutet werden, daß die Resonanz von elastisch gebundenen Elektronen herrührt. Die $^3/_2$fache Larmorpräzession der 2536-Linie wird bestätigt.

Neulich wurde von W. Hanle [2]) und A. Ellett [3]) der Einfluß eines sehr schwachen magnetischen Feldes auf die Polarisation des Resonanzlichtes untersucht. Das Ergebnis war, daß die vom Felde erzeugte Depolarisation unter diesen Umständen nicht vollständig ist, und daß die Polarisationsrichtung im Sinne der Larmorpräzession gedreht ist. Diese Ergebnisse können leicht durch die Annahme erklärt werden, daß die resonierenden Elektronen sich wie klassische Oszillatoren verhalten. Die quantentheoretische Deutung dieses Verhaltens der Resonanzstrahlung, vom Standpunkt der neulich von Bohr, Kramers und Slater vertretenen Ansichten, wurde vor kurzem von Bohr [4]) und Heisenberg [5]) diskutiert.

Wir wollen jetzt den Einfluß eines wechselnden Feldes untersuchen. Denken wir uns ein elastisch gebundenes Elektron, das in der Richtung der z-Achse schwingt. Befindet sich nun der Oszillator in einem konstanten magnetischen Felde mit der Richtung y, so wird seine Schwingungslinie sich im Sinne der Larmorpräzession drehen. Wenn die Halbwertzeit der Schwingungen groß ist im Verhältnis zur Periode der Larmordrehung, so wird der Oszillator in der Richtung y unpolarisiertes Licht ausstrahlen. Wir wollen jetzt annehmen, daß das magnetische

---

[1]) Siehe die vorläufige Mitteilung in Nature, 16. Mai 1925.
[2]) W. Hanle, ZS. f. Phys. **30**, 93, 1924.
[3]) A. Ellett, Journ. Opt. Soc. Amer. **10**, 427, 1925.
[4]) N. Bohr, Naturwissensch. **12**, 1115, 1924.
[5]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925.

Feld nicht mehr konstant, sondern ein wechselndes sei. In diesem Falle, beim Wechseln der Feldrichtung, wird auch der Sinn der Larmordrehung sich umkehren. Ist die Frequenz der Umkehrungen des Feldes viel größer als die Larmorfrequenz, so wird die Schwingungslinie des Oszillators in einem sehr kleinen Winkel hin und her pendeln, so daß ihre Richtung immer nur sehr wenig von der ursprünglichen abweicht.

In diesem Falle wird also das in der Richtung y ausgestrahlte Licht unvollständig polarisiert sein, und zwar wird die Polarisation mit der Frequenz des Feldes zunehmen.

Um diese Abnahme der Depolarisation mit wachsender Frequenz beobachten zu können, ist es natürlich notwendig, daß mindestens bei niedrigen Frequenzen die Depolarisation gut beobachtbar sei. Dafür muß die Periode der Larmorpräzession höchstens von der Größenordnung der mittleren Lebensdauer des betreffenden Zustandes des Atoms sein. Im Falle des Quecksilbers ist die mittlere Lebensdauer des $2\,p_3$-Zustandes 10^{-7} sec. Daher muß die Amplitude des Feldes mindestens einige Gauß betragen, weil dem Felde eines Gauß eine Larmorfrequenz von $1{,}4 \cdot 10^6$ entspricht.

Die Veränderungen der Polarisation als Funktion der Frequenz sind am größten für Frequenzen von der Größenordnung der Larmorfrequenz. Um diese Veränderungen zu beobachten, wird man daher am besten mit Frequenzen von einigen Millionen arbeiten.

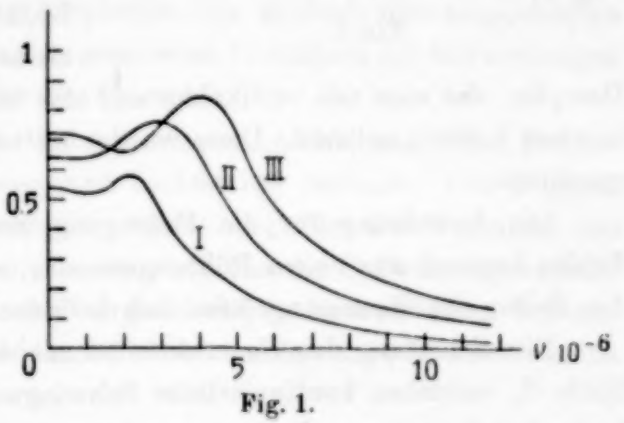


Fig. 1.

Fig. 1 stellt die Polarisation des Resonanzlichtes als Funktion der Frequenz für drei Werte der Amplitude des Feldes dar. Als Abszissen sind die Frequenzen in Millionen, als Ordinaten die Intensitätsverhältnisse der beiden senkrecht polarisierten Komponenten des Resonanzlichtes eingetragen.

Die Kurven sind durch eine klassische Berechnung[1]) des Verhaltens eines Oszillators, unter Berücksichtigung der Dämpfung, gewonnen. Als mittlere Lebensdauer wurde 10^{-7} angenommen. Die Kurven I, II und III sind für Amplituden des Feldes von 1,7 : 2,5 : 3,2 Gauß gezeichnet.

[1]) Für diese Berechnung siehe Lincei Rend. 1925.

Sie entsprechen einem klassischen Oszillator mit normaler Larmorfrequenz; da aber die Zeemanaufspaltung der 2536-Linie $^3/_2$fach die normale ist, so soll auch die Larmorfrequenz $^3/_2$fach angenommen werden, und daher muß man bei den Versuchen mit kleineren Feldern arbeiten, und zwar mit Amplituden $^2/_3$ der oben angegebenen.

Wir wollen jetzt über Versuche berichten, die wir angestellt haben, um den besprochenen Effekt zu beobachten.

Das anregende Licht wurde von einer wassergekühlten Quecksilberlampe erzeugt. Das mit einem Quarzspektrographen monochromatisierte 2536-Licht wurde mit einem Kalkspatkristall in zwei polarisierte Bündel getrennt, von denen das mit vertikalem elektrischen Vektor auf das Resonanzgefäß konzentriert wurde. Dieses bestand aus einem Glasgefäß mit eingekitteten Quarzfenstern, das eine für den Eintritt des primären Lichtes, das andere für die Beobachtung der Resonanzstrahlung. Das Gefäß enthielt ein Quecksilbertröpfchen und war während der Versuche mit einer Gaedepumpe evakuiert.

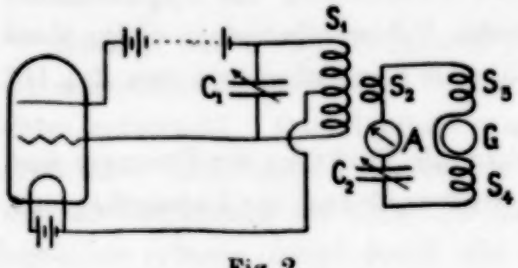


Fig. 2.

Auf dem Wege der Resonanzstrahlen befand sich ein anderer Kalkspatkristall, der zwei polarisierte Bilder des resonierenden Dampfes, das eine mit vertikalem und das andere mit horizontalem elektrischen Vektor, entwarf. Diese wurden mittels einer Quarzkamera photographiert.

Die Anordnung für die Erzeugung des wechselnden magnetischen Feldes bestand aus einem Röhrengenerator, der einen Strom in zwei an den Seiten des Resonanzgefäßes sich befindenden Spulen induzierte.

Die Schaltung des Generators ist aus der Fig. 2 zu ersehen. In der Spule S_1 entstehen kontinuierliche Schwingungen, welche den Sekundärkreis $S_2 A C_2 S_3 S_4$ zur Resonanz erregen. Das Resonanzgefäß G befindet sich zwischen den Spulen $S_3 S_4$. Die beiden veränderlichen Kapazitäten C_1, C_2 dienen zur Regulierung der Frequenz. Der Strom im Sekundärkreis wurde mit dem Hitzdrahtamperemeter ohne Shunt A gemessen.

Die Röhren der Western Electric Company wurden mit einer Spannung von 300 Volt und einem Strom von 50 Milliamp. betrieben. Gewöhnlich benutzten wir zwei Röhren in Parallelschaltung.

Die Kapazitäten C_1, C_2 waren zwischen 50 und 500 Millimikrofarad veränderlich. Die Spulen S_3 und S_4 für die Erzeugung des Feldes be-

standen jede aus 10 Windungen. Mit diesem Apparat konnte man die Frequenz zwischen 1 und 5 Millionen variieren. Zur Erzeugung eines Magnetfeldes von einigen Gauß war eine Stromstärke von der Größenordnung von $^1/_2$ Amp. nötig.

Das Erdfeld wurde mit einer großen Spule neutralisiert.

Bei Zimmertemperatur, etwa 12°, war die Polarisation des Resonanzlichtes, auch bei Abwesenheit von magnetischen Feldern, ziemlich unvollständig; daher haben wir das Resonanzgefäß mit verdampfendem Äthyläther gekühlt, wodurch die Polarisation des Lichtes stark zunahm, ohne jedoch ganz konstant zu bleiben.

Auf jeder Platte wurden fünf Aufnahmen gemacht, wovon jede aus zwei senkrecht polarisierten Bildern des resonierenden Dampfes bestand. Bei diesen Aufnahmen war die Amplitude des Feldes konstant gehalten, die Frequenz hatte die Werte 1,2, 2, 3, 4, 5 Millionen. Es wurden drei Platten aufgenommen mit einer Amplitude des Feldes von $\frac{2}{3} \cdot 1{,}7$ Gauß; drei Platten mit $\frac{2}{3} \cdot 2{,}5$ Gauß und zwei mit $\frac{2}{3} \cdot 3{,}2$ Gauß. Bereits bei der okularen Beobachtung der Platten war die Abnahme der Depolarisation mit wachsender Frequenz gut zu sehen. Um jedoch genauere Ergebnisse zu bekommen, wurden die Platten mittels einer Thermosäule ausphotometriert. Folgende Tabelle gibt in der ersten Spalte die Ordnungszahl der Platte, in der zweiten die Amplitude des äquivalenten magnetischen Feldes, in den fünf folgenden das gemessene Verhältnis der Schwärzungen der beiden polarisierten Bilder des Dampfes.

Dabei ist zu bemerken, daß bei unseren Aufnahmen keine Proportionalität zwischen Schwärzung und Lichtstärke bestand. Daher geben unsere Zahlen nur ein qualitatives Anzeichen für das Verhalten der Polarisation. Aus demselben Grunde sind nur die Schwärzungsverhältnisse derselben Platte miteinander vergleichbar, da man zwischen den verschiedenen Platten Unterschiede von Lichtstärke und Expositionszeit hatte.

Platte	Feld	Frequenzen in Millionen				
		1,2	2	3	4	5
6	1,7	0,71	0,69	0,64	0,59	0,53
7	1,7	—	0,75	0,72	0,67	0,51
8	1,7	0,58	0,59	0,52	0,39	0,36
5	2,5	0,76	0,74	0,77	0,68	0,57
9	2,5	0,72	0,71	0,78	0,65	0,53
10	2,5	0,74	0,75	0,74	0,67	—
11	3,2	0,84	0,85	0,92	0,85	0,79
12	3,2	0,76	0,73	0,80	0,79	0,76

Aus dieser Tabelle kann man leicht ersehen, daß die Genauigkeit der Messungen nicht gestattet, feine quantitative Schlüsse zu ziehen. Was man mit Sicherheit sagen kann, ist, daß in den Platten mit dem Felde von 1,7 Gauß die Polarisation mit der Frequenz, hauptsächlich für große Frequenzen, zunimmt. Für die Platten mit dem Feld von 2,5 Gauß bleibt der Polarisationsgrad bis zur Frequenz $3 \cdot 10^6$ ungefähr konstant; für größere Frequenzen nimmt die Polarisation zu. Für die Platten mit dem Felde von 3,2 Gauß bleibt die Polarisation zwischen den Grenzen unserer Genauigkeit konstant.

Aus einem Vergleich dieses Ergebnisses mit den theoretisch abgeleiteten Kurven von Fig. 1 kann man ersehen, daß die Theorie innerhalb unserer Genauigkeit bestätigt ist.

Aus diesen Versuchen folgt eine ziemlich direkte Bestätigung der $^3/_2$fachen Larmorpräzession für die 2536-Linie des Quecksilbers. Wenn man in der Tat auch einen großen Fehler in der angenommenen Lebensdauer von 10^{-7} sec für den $2p_2$-Zustand des Quecksilbers annehmen würde, würden die Kurven sich nicht sehr erheblich ändern. Wenn die Larmorpräzession dagegen nicht $^3/_2$fach, sondern normal wäre, so würde die Kurve III etwa in eine mittlere Lage zwischen II und I rücken, und Kurve II etwa in die Lage von I. Das ist nach unseren Messungen ausgeschlossen.

Firenze, Istituto Fisico dell' Università, 20. Mai 1925.

Zum Absorptionsvorgang in lichtelektrisch leitenden NaCl-Kristallen.

Von **Z. Gyulai**, zurzeit in Göttingen.

Mit acht Abbildungen. — (Eingegangen am 2. Juni 1925.)

1. Es wird die Kurve der selektiven optischen Absorption im lichtelektrisch leitenden NaCl ausgemessen, nachdem der Kristall zuvor mit lichtelektrisch wirksamem („erregenden") Licht bestrahlt worden war. 2. Die Absorptionskurve zeigt gegenüber dem nicht vorbelichteten („unerregten") Kristall eine Erniedrigung im Maximum und dafür eine erhebliche Erweiterung in Richtung längerer Wellen (Fig. 3). 3. Bei 2. überlagern sich die Absorptionen der erregten und der unerregten „Zentren" der Lichtabsorption, d. h. der bei der Gelbfärbung des NaCl durch Röntgenlicht gebildeten Amikronen. 4. Es gelingt, die Absorptionskurven der erregten und der unerregten Zentren rechnerisch voneinander zu trennen, da ihr Zahlenverhältnis bestimmt werden kann (Fig. 8). Im Höchstfalle können etwa 60 Proz. der vorhandenen Zentren erregt werden (Fig. 7). 5. Die Wirkung langwelligen Lichtes, die den Kristall in den Ausgangszustand zurückversetzt und im elektrischen Felde den positiven Primärstromanteil fließen läßt, beruht ebenfalls auf quantenhafter Lichtabsorption. Dabei liefert ein $h\nu$ langwelligen Lichtes im positiven Primärstrom eine Elektrizitätsbewegung von der gleichen Größe, wie ein $h\nu$ kurzwelligen Lichtes bei der Auslösung des negativen Primärstromes.

§ 1. Bei lichtelektrisch leitenden Kristallen dehnt sich die Empfindlichkeit weiter ins Gebiet langer Wellen aus, wenn eine Vorbelichtung zu einer nicht sofort rückgängig werdenden Abspaltung von Elektronen führt. Das ist der Fall, wenn während der Vorbelichtung im elektrischen Felde Elektronen als negativer Primärstrom abwandern, oder auch ohne Feld, falls der Kristall die Eigenschaft eines Phosphors hat, die abgespaltenen Elektronen in der Nähe des Absorptionsortes festzuhalten. Nach der Vorbelichtung erweisen sich auch solche Wellen als wirksam, auf die der Kristall zuvor in keiner Weise reagierte. Fig. 1 gibt eine schematische Skizze.

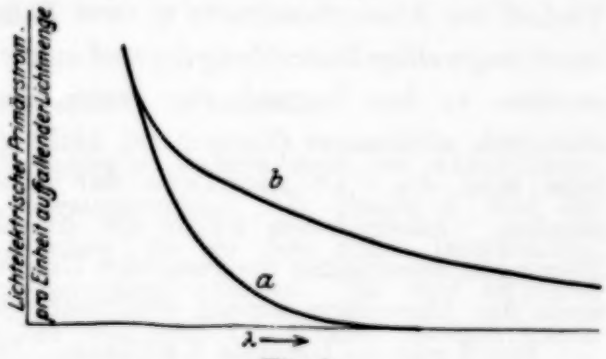


Fig. 1.

Gudden und Pohl haben diesen, für ihre ganzen Untersuchungen grundlegenden Tatbestand zunächst für die Kristalle gefunden, deren lichtelektrische Leitung an einen hohen optischen Brechungsindex ge-

knüpft ist[1]). Später[2]) hat er sich in gleicher Weise auch bei jener zweiten Gruppe von Kristallen ergeben, die erst durch eine Vorbehandlung (Verfärbung) mit Röntgenlicht oder Korpuskularstrahlen zu lichtelektrischen Leitern werden[3]). Auch für sie gilt das Schema der Fig. 1. Nur hat man die Kurven als die langwelligen Enden sehr selektiver spektraler Verteilungskurven zu betrachten.

Die Kurve *a* stimmt für die Kristalle beider Gruppen mit der spektralen Verteilung einer quantenhaften Lichtabsorption überein. Man kann die Ordinaten als Zahl der absorbierten Lichtquanten lesen[4]). Infolgedessen hatten Gudden und Pohl die gleiche Deutung für die Kurve *b* vorgeschlagen: Die optische Absorption sollte sich infolge der Störungen durch die positiven Restladungen weiter ins Gebiet langer Wellen erstrecken. Doch fehlte es unter ihren Kristallen hoher Lichtbrechung (z. B. Zinnober) an Stücken hinreichender Größe, um auf optischem Wege diese immerhin nur geringfügigen Absorptionen im Gebiet langer Wellen zu messen.

Bei der zweiten Gruppe liegt die Materialfrage viel günstiger. NaCl-Platten lassen sich mit Leichtigkeit in der erforderlichen Größe erhalten. An ihnen läßt sich die Ausdehnung der Absorption zu längeren Wellen als Folge einer Vorbelichtung mit Sicherheit nachweisen. Das bildet den Inhalt des zweiten Paragraphen.

§ 2. Die Absorptionsmessungen wurden mit lichtelektrischer Photometrie ausgeführt. Im Grundsatz handelte es sich um die Aufgabe, den Verlauf der Absorptionskurve in zwei Fällen zu messen: Erstens in dem durch langwellige Bestrahlung dauernd aufrechterhaltenen Ausgangszustand, zweitens in dem Zustand, der durch intensive Bestrahlung mit lichtelektrisch wirksamem (blaugrünen) Licht geschaffen wird. Das Wesentliche sind die Unterschiede der Absorptionen in den beiden Zuständen. Infolgedessen wurde die Anordnung so getroffen, daß die Messungen unmittelbar die gesuchten Unterschiede ergaben. Die Absolutwerte der Absorption wurden gleichzeitig bestimmt.

Fig. 2 gibt die benutzte Anordnung. Die Bildstrahlen des schwachen, monochromatischen Meßlichtes sind ausgezogen dargestellt. Punktiert sind die Bildstrahlen des intensiven kurz- und langwelligen Lichtes, mit

---

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **3**, 123, 1920, § 3; **30**, 14, 1924, Fig. 1.

[2]) Z. Gyulai, ebenda **31**, 296, 1925.

[3]) W. C. Röntgen und A. Joffé, Ann. d. Phys. (4) **64**, 1, 1921.

[4]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **17**, 331, 1923; Z. Gyulai, ebenda **32**, 103, 1925.

denen abwechselnd die beiden gewünschten Zustände des Kristalls hergestellt wurden. In der Skizze sind einige der Blenden angedeutet, die das Eindringen von Streulicht in die K-Zelle verhinderten. Die quadratischen Kristalle hatten 3.3 cm Grundfläche und Dicken von 1,5 bis 2,5 cm. Die Messungen wurden stets erst begonnen, nachdem das langwellige Licht mindestens 2 Minuten auf den Kristall eingewirkt hatte. Im kurzwelligen Lichte bildete sich der stationäre Zustand sehr viel schneller heraus. Das Meßlicht wurde zwischen 313 und 650 mμ variiert. Die Tabelle 1 bringt in Spalte 3 und 4 die Messungen. Spalte 5 ent-

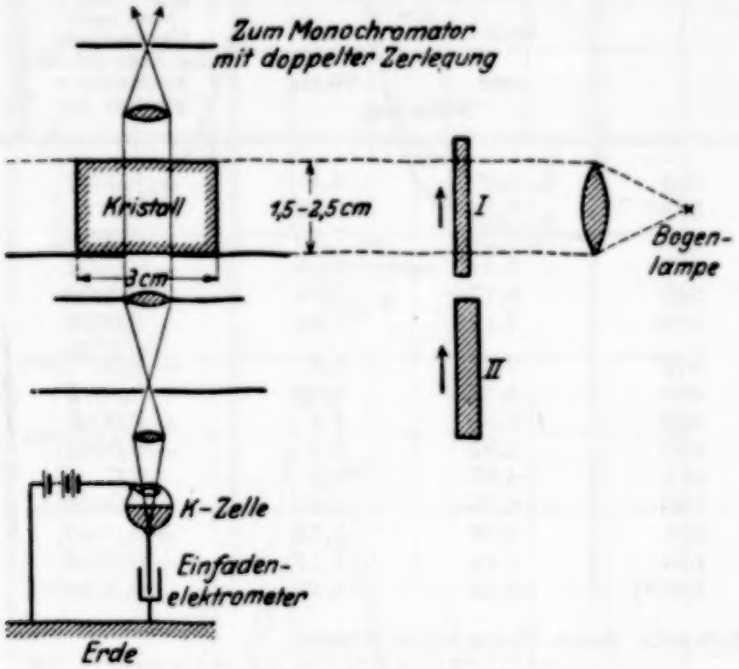


Fig. 2. I. Ultrarotfilter, II Blaufilter.

hält die aus Spalte 3 und 4 berechneten Unterschiede des Absorptionskoeffizienten gegenüber dem Ausgangszustand. In Spalte 6 sind die Absorptionskoeffizienten μ angegeben, die zu dem durch langwelliges Licht aufrechterhaltenen Ausgangszustand gehören. Sie sind zwischen 365 und 540 mμ genau wie früher rein optisch bestimmt. Sobald jedoch μ kleiner als 0,004 wird, d. h. in einer 5 mm dicken Schicht weniger als 2 Proz. der auffallenden Lichtenergie absorbiert wird, reicht die optische Methode nicht aus. Oberflächliche Zerstreuung läßt die Absorption zu groß erscheinen. Aus diesem Grunde wurden die Absorptionskoeffizienten in Spalte 6 [1]) für $\lambda > 540$ mμ lichtelektrisch bestimmt, unter der nach Fig. 2 meiner letzten Arbeit sicher zutreffenden Annahme, daß

[1]) Nicht etwa auch die Zahlen der Spalte 3!

die Lichtabsorption auch in diesem Gebiet quantenhaft erfolgt. Die Methode der lichtelektrischen Leitung ist auch bei sehr schwachen Absorptionen noch zuverlässig, weil sie direkt die absorbierten Lichtmengen selbst mißt und nicht, wie die optischen Verfahren, auf der Differenz zweier Durchlässigkeiten fußt.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6
	λ	Aufladegeschwindigkeit des Einfadenelektrometers bei roter Belichtung	Aufladegeschwindigkeit des Einfadenelektrometers bei blauer Belichtung	Aus 3 und 4 berechnete Unterschiede des Absorptionskoeffizienten pro mm $\Delta\mu$	Absorptionskonstanten pro mm μ in 10^{-3}
Hg-Linien	313	4,2	4,1	+ 0,0009	3,4
	365	6,34	6,32	0,0	5,0
	405	7,23	7,30	— 0,0005	12,0
	436	7,43	8,65	— 0,0071	37,5
	546	5,77	5,34	+ 0,0036	3,5
	579	7,12	6,65	+ 0,0032	1,1
Wo-Lampe	442	5,4	6,3	— 0,0072	42,0
	460	4,37	5,33	— 0,0093	50,0
	480	5,36	6,2	— 0,0069	44,5
	500	4,87	5,2	— 0,0032	26,4
	518	4,87	4,9	0,0	10,0
	540	4,75	4,4	+ 0,0036	4,0
	585	4,06	3,72	+ 0,0040	1,7
	650	1,22	1,11	+ 0,0044	0,0
	650*)	15,05	14,45	+ 0,0018	—

*) Photozelle durch Thermosäule ersetzt.

Man erkennt (vgl. Fig. 3) zunächst, daß der durch das blaue Licht geschaffene Zustand in der Tat eine Ausdehnung der optischen Absorption ins Gebiet langer Wellen verursacht, wie er nach den elektrischen Messungen erwartet werden konnte.

Man erkennt ferner darüber hinaus, daß gleichzeitig die optische Absorption im Gebiete ihres Maximums zurückgeht, während im kurzwelligen Teil der Absorptionsbande keine Änderung festzustellen war. Allerdings lassen wir es noch offen, ob nicht bei 313 mμ die Vorbelichtung doch eine geringfügige Zunahme der Absorption verursacht.

Diese letzten optischen Befunde entsprechen ebenfalls völlig den lichtelektrischen. Um das zu zeigen, füge ich die elektrischen Messungen in Fig. 4 bei. Sie gehen über das früher von mir veröffentlichte durch die Einbeziehung der kurzen Wellen hinaus, sind im übrigen aber gleich-

artig gewonnen worden[1]). Durch einen Vergleich der Fig. 3 und 4 dürfte der völlige Parallelismus von lichtelektrischer Wirkung und Absorption auch für den durch Vorbelichtung veränderten Kristall erwiesen

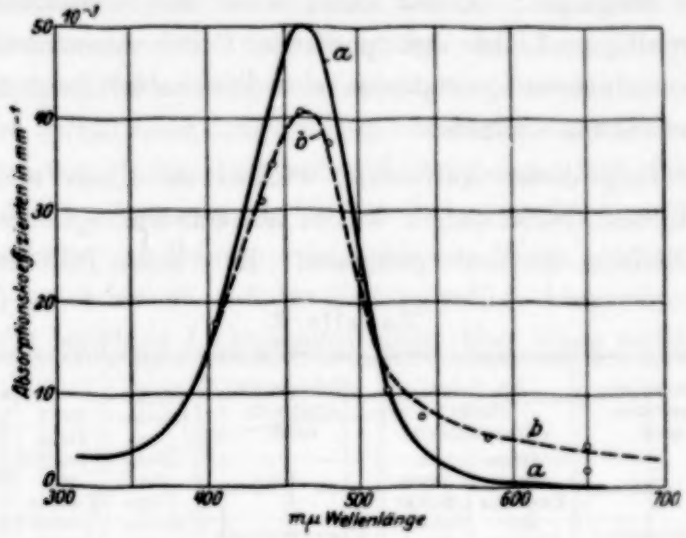


Fig. 3.

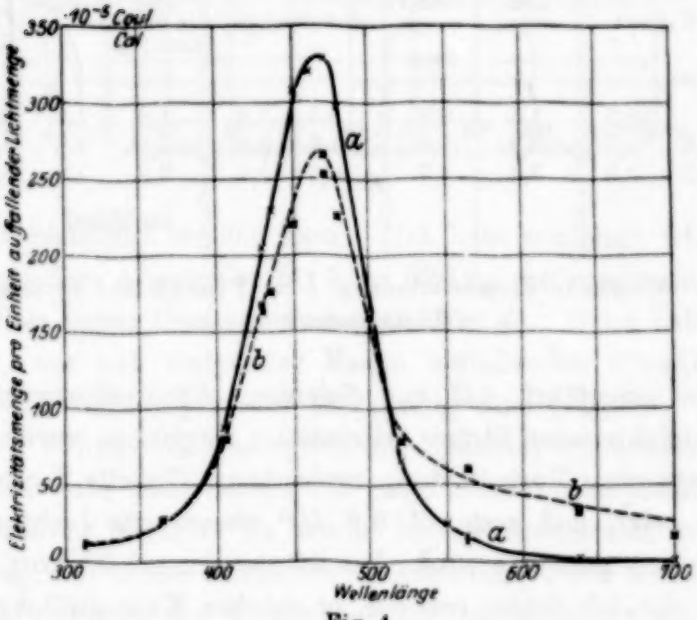


Fig. 4.

sein. Erweiterungen dieses Befundes bilden den Inhalt der nächsten Paragraphen.

---

[1]) Man darf bei derartigen Meßreihen die Fehlerquelle nicht außer acht lassen, daß die wiederholte intensive blaue Vorbelichtung im Laufe der Zeit zu einer Entfärbung des Kristalls führt. Vgl. z. B. K. Przibram, ZS. f. Phys. **20**, 196, 1923.

§ 3. Gudden und Pohl[1]) haben die Auffassung vertreten, daß das Einrücken von Ersatzelektronen unter der Wirkung langwelligen Lichtes ebenfalls auf lichtelektrischen Quantenvorgängen beruht. Sie haben insbesondere ausgesprochen, daß dann, wenn sie im elektrischen Felde durch langwelliges Licht den positiven Primärstromanteil auslösten, schon ein einzelnes $h\nu$ genügt, um eine Elementarladung über größere Strecken nachrücken zu lassen.

Zur Prüfung dieser Auffassung wurden an einem und demselben Kristall in diesem Gebiet langer Wellen abwechselnd optische Absorption und lichtelektrische Ausbeute gemessen. Es wurden Differenzmessungen

Tabelle 2.

Wellenlänge λ in mμ	Absorptionskonstante nach roter Vorbestrahlung in 10^{-3} mm^{-1}	Absorptionskonstante nach blauer Vorbestrahlung in 10^{-3} mm^{-1}	Als Folge blauer Vorbestrahlung entstandener Zuwachs der Absorptionskonstante	Als Folge blauer Vorbestrahlung in 5 mm dicker Schicht absorbierte Lichtmenge Proz.	Elektrische Ausbeute nach roter Vorbestrahlung in 10^{-6} Coul./cal	Elektrische Ausbeute nach blauer Vorbestrahlung in 10^{-6} Coul./cal	Elektrische Ausbeute als Folge blauer Vorbestrahlung in 10^{-6} Coul./cal	10^{-4} Coulomb pro Kalorie absorbierter Lichtenergie $= N \cdot \varepsilon$	Die Konstante für die Gleichung $N = \text{const}\ \lambda$
520	9	10,5	1,5	0,8	6,5	7,8	1,3	1,6	$0{,}92 \cdot 10^{-4}$
564	1,8	5,5	3,7	1,9	1,5	5,0	3,5	1,8	$0{,}95 \cdot 10^{-4}$
618	∼ 0,2	3,6	3,4	1,7	∼ 0,2	3,4	3,2	1,9	$0{,}93 \cdot 10^{-4}$
							Im Mittel . .		$0{,}93 \cdot 10^{-4}\left(\frac{1}{hc}\right)$

ε = elektrische Elementarladung, h = Plancksche Konstante, c = Lichtgeschwindigkeit.

in der Weise ausgeführt, daß nur diejenigen Absorptionswerte und diejenigen lichtelektrischen Ströme miteinander verglichen wurden, die ihren Ursprung erst einer Vorbelichtung verdanken. Tabelle 2 gibt eine Meßreihe. Sie zeigt, daß erst auf $9{,}3 \cdot 10^8$ absorbierte Lichtquanten eine Elementarladung gemessen wird. Das ist aber bis auf 30 Proz. das gleiche Verhältnis, das ich früher cet. par. in solchen Kristallstücken fand, die ich durch langwellige Bestrahlung dauernd in ihrem Ausgangszustand hielt.

Wir kommen also zu dem Ergebnis: Bei der lichtelektrischen Leitung äußert sich jeder $h\nu$-Prozeß im elektrischen Meßinstrument in der gleichen Weise. Es kommt nicht darauf an, ob ein $h\nu$ im Gebiet kurzer Wellen ein Elektron abspaltet, oder ein $h\nu$ aus dem Gebiet langer Wellen ein

[1]) ZS. f. Phys. **30**, 14, 1924, § 4.

Elektron einrücken läßt[1]). Man kann daher den mittleren Verschiebungsweg der Ladungen im negativen und positiven Primärstromanteil als praktisch gleich ansehen. Die zur Wiederherstellung des Ausgangszustandes benötigten außerordentlichen hohen Intensitäten langwelliger Strahlung sind nicht etwa deshalb nötig, weil das Einrücken *eines* Ersatzelektrons viele $h\nu$-Prozesse erfordert, sondern weil nur ein winziger Bruchteil der auffallenden langwelligen Strahlung absorbiert wird.

Getrennt von diesen elektrischen Feststellungen läßt sich die Gleichwertigkeit der $h\nu$-Prozesse im Gebiete langer und kurzer Wellen noch auf einem anderen, im Prinzip rein optischen Wege stützen. Gudden und Pohl[2]) haben betont, daß der die langwellige Absorption bedingende Zustand durch beliebige Lichtmengen nicht über einen endlichen Grenz-

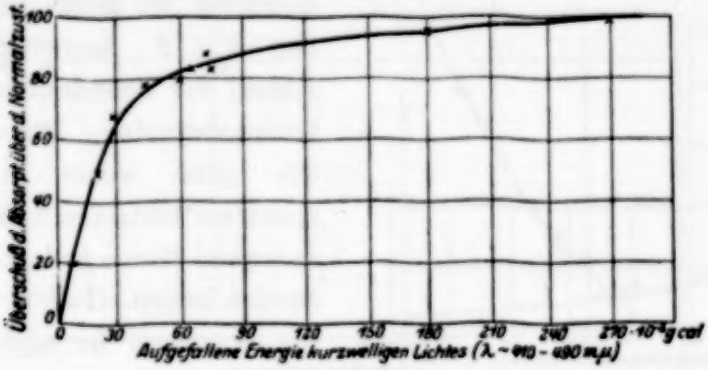


Fig. 5.

wert hinaus gesteigert werden kann. Ich habe ermittelt, wie die Änderung der optischen Absorption für $\lambda = 620\ \mathrm{m}\mu$ mit zunehmender Energie blauen Lichtes ihrem Grenzwert zustrebt (Fig. 5). Dann habe ich genau so verfolgt, wie mit steigender Menge auffallenden ultraroten Lichtes die Absorptionsänderung wieder rückgängig wird (Fig. 6).

An sich konnte die Absorption mit optischer Photometrie bestimmt werden. Ich habe statt dessen das bequemere und empfindlichere elektrische Verfahren benutzt: Es wurde jeweils festgestellt, welche Elektrizitätsmenge im lichtelektrischen Primärstrom durch einen konstanten kleinen Energiebetrag der Wellenlänge $620\ \mathrm{m}\mu$ ausgelöst wird.

Man sieht in den Fig. 5 und 6, daß die in beiden Fällen erforderlichen Lichtmengen im Verhältnis 1 : 3000 stehen. Diese Zahl stimmt

[1]) Es bleibt hier außer acht, daß das langwellige Licht nicht nur den positiven Primärstromanteil auslöst, sondern auch die Weiterwanderung zuvor hängengebliebener Elektronen des negativen Primärstromes einleitet. Vgl. Gudden und Pohl, l. c. § 7.

[2]) ZS. f. Phys. **30**, 21, 1924; **31**, 665, 1925.

der Größenordnung nach mit dem Verhältnis der optischen Absorptionen überein. Natürlich ist das nur eine rohe Überschlagsrechnung, zumal bei der spektralen Inhomogenität des benutzten ultraroten Lichtes (rund 0,7 bis 1,4 μ).

§ 4. Die Messungen des § 2 lassen sich weiterhin benutzen, um eine von Gudden und Pohl über die Zentren der Lichtabsorption geäußerte Anschauung zu prüfen. Zu diesem Zwecke wollen wir der Kürze halber den durch langwelliges Licht im Ausgangszustand erhaltenen Kristall als „unerregt" bezeichnen. „Erregt" heißt dann ein Kristall, der lichtelektrisch wirksamem Lichte ausgesetzt gewesen ist.

Im unerregten Kristall sind zweifellos die vom Röntgenlicht gebildeten Amikronen Zentren der Lichtabsorption. Ihr Absorptionsspektrum ist durch die Kurve *a* der Fig. 3 dargestellt. Nach Ablauf der lichtelektrischen Elektronenabspaltung könnte an sich ein ganz neues Absorptionsspektrum auftreten, sein Maximum in irgend einem anderen Spektralbereich liegen. Gudden und Pohl hatten jedoch im entsprechenden Fall des Diamanten die Auffassung vertreten[1]), daß das Absorptionsspektrum des erregten Zustandes dem des unerregten wesensgleich sei und nur in Richtung längerer Wellen eine Erweiterung erfahre. Am Diamant ist eine Prüfung nicht möglich, weil dort nur der langwellige Teil des Absorptionsspektrums zugänglich ist. Bei der selektiven Absorption des verfärbten NaCl hingegen läßt sich eine Entscheidung treffen, da sich das Absorptionsspektrum des erregten Zustandes von dem des unerregten eindeutig abtrennen läßt. Was wir in Kurve *b* der Fig. 3 vor uns haben, ist, wie beim Diamant, eine Überlagerung beider Absorptionsspektra. Um die Spektra zu trennen, muß man wissen, welcher Bruchteil ϑ der Absorptionszentren erregt ist. Zu seiner Ermittlung führt ein auf folgenden Überlegungen beruhendes Überschlagsverfahren:

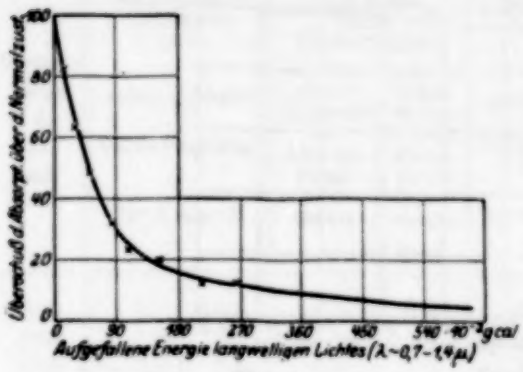


Fig. 6.

1. ϑ hat einen Gleichgewichtswert $\bar{\vartheta}$, der sich dann einstellt, wenn ebensoviel Licht von erregten wie unerregten Zentren absorbiert wird.

$$\bar{\vartheta}\,\mu' = (1 - \bar{\vartheta})\,\mu, \qquad (1)$$

[1]) l. c. S. 20, § 4.

μ' = Absorptionskoeffizient der erregten Zentren. Dabei ist außer acht gelassen, daß die Wärmebewegung einen Teil der erregten Zentren in den unerregten Zustand zurückversetzt.

2. Der im Gleichgewicht erreichbare Bestand erregter Zentren, gemessen durch die Lichtabsorption in Spektralgebieten, die nur vom erregten Zustande absorbiert werden, ist ein relatives Maß für $\bar{\vartheta}$.

3. Wenn die Absorption einer bestimmten, lichtelektrisch wirksamen Wellenlänge sich auch bei langdauernder Bestrahlung nicht ändert, so ist das nur möglich, wenn für diese Wellenlänge $\mu = \mu'$ ist. Dann wird im Gleichgewicht $\bar{\vartheta} = 0{,}5$.

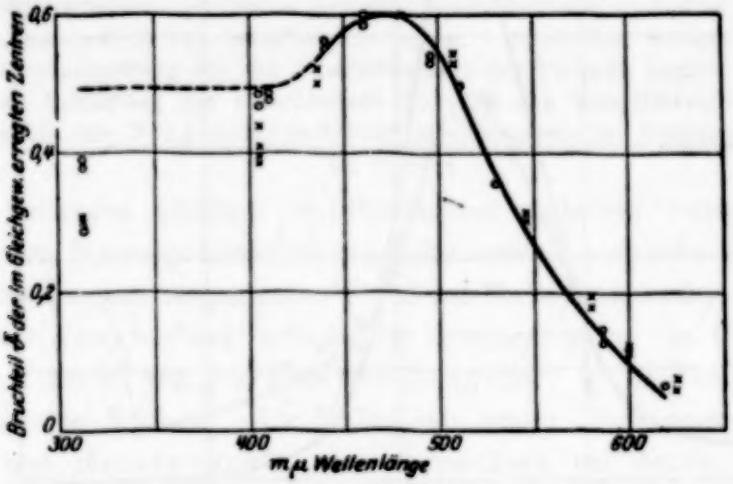


Fig. 7.

Experimentell habe ich zu 2. festgestellt, daß $\bar{\vartheta}$ die in Fig. 7 dargestellte spektrale Verteilung hat. [Ich habe den Bestand erregter Zentren aus der lichtelektrischen Wirkung der Wellenlänge $\lambda = 630\,\mathrm{m}\mu$ entnommen[1])]. Der Ordinatenmaßstab ist nach 3. so festgelegt, daß $\bar{\vartheta}$ für die Wellenlänge $520\,\mathrm{m}\mu$ den Wert 0,5 hat, da nach Fig. 3 die Absorption bei $520\,\mathrm{m}\mu$ durch Erregung keine merkliche Änderung erfährt. Nun waren in § 2 die Messungen der Fig. 3 bei intensiver Bestrahlung mit dem Wellenbereich maximaler Absorption (rund $460\,\mathrm{m}\mu$) ausgeführt. Der zugehörige $\bar{\vartheta}$-Wert ist nach Fig. 7 = 0,60. Somit verhalten sich die Ordinaten der Kurven 3 *a* und 3 *b*:

$$\frac{O_a}{O_b} = \frac{\mu}{0{,}4\,\mu + 0{,}6\,\mu'}. \qquad (2)$$

[1]) Für $< 420\,m\mu$ ist die Kurve punktiert oberhalb der Meßpunkte durchgezogen. Der sich einstellende Gleichgewichtswert war noch nicht von der Intensität des auffallenden Lichtes unabhängig, die thermische Rückbildung der erregten Zentren also neben der Lichtwirkung noch nicht zu vernachlässigen. Die Meßpunkte lagen um so höher, je größer die Lichtintensität war.

Daraus läßt sich jetzt der spektrale Verlauf der Absorption im erregten Zustand allein (μ') berechnen. Fig. 8 gibt in der gestrichelten Kurve dies Absorptionsspektrum der erregten Zentren[1]). Zum Vergleich ist ausgezogen das der unerregten (μ, entsprechend Fig. 3a) eingetragen. — Man findet in der Tat die Auffassung von Gudden und Pohl gestützt, daß beide Spektra wesensgleich sind und die Erregung, also die lichtelektrische Elektronenabspaltung, lediglich eine Erweiterung nach

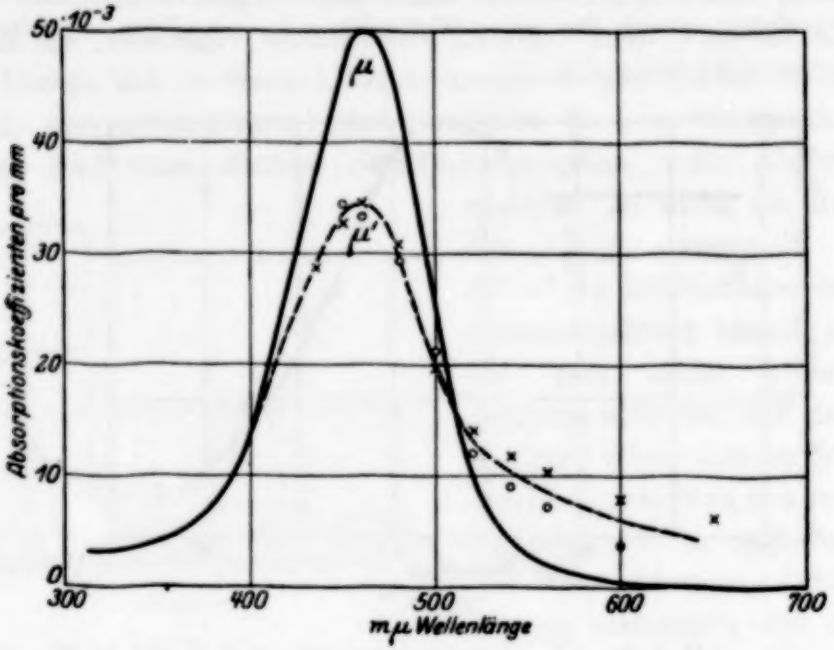


Fig. 8.

langen Wellen verursacht. Dabei muß es weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, ob diese Erweiterung bei gesteigerter spektraler Auflösung irgendwelche Selektivitäten erkennen läßt. Einstweilen macht die weitgehende Übereinstimmung der Absorptionskurven im erregten und unerregten Zustand verständlich, warum selbst ein voll erregter Kristall dem Auge keine wesentliche Änderung seines Farbtones zeigt. Im übrigen sei noch auf den bemerkenswerten Befund hingewiesen, daß die durch die Flächen dargestellten Gesamtabsorptionen in beiden Zuständen die gleichen zu sein scheinen.

Zusammenfassung unter der Überschrift.

Göttingen, Erstes physikal. Institut der Universität, Mai 1925.

[1]) Die μ'-Kurve ist auf zwei Wegen berechnet: bei den ○ ist Gl. (1), bei den × Gl. (2) benutzt. Der Grad der Übereinstimmung entspricht den vereinfachenden Annahmen.

Über die Intensität der Mehrfachlinien und ihrer Zeemankomponenten. II.

Von **R. de L. Kronig**[1]) in Kopenhagen.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 2. Juni 1925.)

Im Anschluß an die neuen Betrachtungen von Heisenberg und die vom Verfasser bereits publizierten Formeln für die Intensitäten in Multipletts erster Stufe werden die Intensitätsverhältnisse in normalen Multipletts höherer Stufe korrespondenzmäßig behandelt und u. a. gezeigt, warum sich der Gültigkeitsbereich der Formeln auch auf solche Multipletts erstrecken dürfte. Ferner wird versucht, einen Zusammenhang zwischen der Größe der Multiplettintervalle und dem Auftreten von Störungen, namentlich von Interkombinationen, herzustellen, woraus sich eine einfache Verallgemeinerung für die Anwendbarkeit der Formeln ergibt. Die Resultate liefern eine Erklärung für verschiedene Züge in den komplizierten Spektren und scheinen auch den Dorgeloschen Intensitätsmessungen im Neonspektrum gerecht zu werden.

In mehreren kürzlich veröffentlichten Arbeiten wurde ausgeführt, wie die vom Korrespondenzprinzip geforderten Ausdrücke für die Intensitäten der Zeemankomponenten[2]) und der Multipletts erster Stufe[3]) durch sinngemäße Verschärfung mittels der Summenregeln von Ornstein und Burger[4]) sowie von Burger und Dorgelo[5]) zu exakten Formeln gestaltet werden können. Als Multipletts erster Stufe waren dabei nach Landé und Heisenberg[6]) solche bezeichnet, bei denen, vom Leuchtelektron abgesehen, die in nicht abgeschlossenen Gruppen befindlichen Elektronen sämtlich in Bahnen mit $K = \frac{1}{2}$ gebunden sind. Als Beispiele kommen vor allem die Termsysteme der Alkalien und die gewöhnlichen Termsysteme der Erdakalien in Betracht, die ja, wie bekannt, auch Intervallverhältnisse und Zeemaneffekte aufweisen, welche den Landéschen γ- und g-Formeln[7]) genügen. Ferner sind in den komplizierten Spektren, namentlich zwischen Sc und Co, eine große Anzahl Multipletts beobachtet worden, deren Intervallverhältnisse und Zeemaneffekte ganz

---

[1]) Wm. Bayard Cutting Traveling Fellow, Columbia University.

[2]) S. Goudsmit und R. de L. Kronig, Naturw. **13**, 90, 1925; Versl. Akad. Amsterdam **34**, 278, 1925; H. Hönl, ZS. f. Phys. **31**, 340, 1925.

[3]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **31**, 885, 1925; als Teil I zitiert. Inzwischen finden A. Sommerfeld und H. Hönl, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1925, S. 141, sowie H. N. Russell, Nature **115**, 835, 1925, gleichfalls die in Teil I vom Verfasser für die Intensitäten der Multipletts angegebenen Formeln.

[4]) L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **28**, 135; **29**, 241, 1924.

[5]) H. C. Burger und H. B. Dorgelo, ebenda **23**, 258, 1924.

[6]) A. Landé und W. Heisenberg, ebenda **25**, 279, 1924.

[7]) A. Landé, ebenda **15**, 189; **19**, 112, 1923.

mit denen von Termen erster Stufe übereinstimmen, die aber auf Grund der Bohrschen Deutung des periodischen Systems unmöglich als Multipletts erster Stufe aufgefaßt werden können. Die Intensitätsverhältnisse scheinen gleichfalls häufig die der Multipletts erster Stufe zu sein[1]).

Heisenberg[2]) hat vor kurzem zu zeigen versucht, wie zur vollständigen Beschreibung der Multiplettstruktur die gleichzeitige Betrachtung einer Anzahl modellmäßiger Schemata notwendig ist. Im Falle mehrerer Elektronen gebraucht er so ein als Schema I bezeichnetes, das der Neigungstheorie von Landé entspricht, und bei dem ein Leuchtelektron mit einem Rumpf in Wechselwirkung steht, ferner ein Schema III[3]), bei dem sämtliche Valenzelektronen gegeneinander gequantelt sind und sich ihr Gesamtimpuls gegen den im Edelgasrumpf durch Zwang induzierten Impuls orientiert. Dieses letztere Schema ermöglicht ihm, zu einem Verständnis des Auftretens der erwähnten Terme, die das Verhalten von solchen erster Stufe nachahmen und als normale Terme höherer Stufe bezeichnet werden, zu kommen. Vor allem findet er dabei, daß die zur Klassifizierung der Terme als $s, \bar{s}; p, \bar{p}; d, \bar{d}; \ldots$ benutzte Quantenzahl, die hier L genannt werden soll[4]), und die für $s, \bar{s}$ gleich $\frac{1}{2}$, für $p, \bar{p}$ gleich $\frac{3}{2}$, für $d, \bar{d}$ gleich $\frac{5}{2}$ usw. ist, nicht den Impuls des Leuchtelektrons, sondern den formalen Gesamtimpuls der gegeneinander gequantelten, nicht in abgeschlossenen Gruppen befindlichen Elektronen darstellt.

Der Quantenzahl L dürfte, entsprechend der Ähnlichkeit ihres Verhaltens bei der vektoriellen Zusammensetzung der Impulse mit dem Verhalten des Gesamtimpulses J, im Modell eine Präzession zugeordnet sein, so daß die Bewegung der korrespondenzmäßigen Behandlung zugänglich wird. In § 1 sollen die so erhältlichen Intensitäten im Falle normaler Multipletts höherer Stufe untersucht werden. Dabei zeigt sich u. a. auch, daß innerhalb eines solchen Multipletts die Intensitäten durch die

---

[1]) Siehe z. B. die Messungen an Mn von H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **22**, 170, 1924, sowie die von Russell (l. c.) analysierten Kingschen Ofenmessungen an Elementen der Eisengruppe.

[2]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **32**, 841, 1925; als Heisenberg (l. c.) zitiert.

[3]) Das zu diesem Schema gehörige Modell ist schon von H. N. Russell und F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 38, 1925, im Falle zweier Valenzelektronen vorgeschlagen und zur Erklärung mehrerer Züge in den Spektren der Erdalkalien angewandt worden.

[4]) Heisenberg nennt sie l; es erscheint aber rationeller, für die bei der vektoriellen Zusammensetzung auftretenden Impulse durchweg große Buchstaben zu verwenden und die kleinen für die mechanischen Größen zu reservieren.

vom Verfasser in Teil I angegebenen Formeln dargestellt werden, wenn man L für K setzt; ferner, daß im Falle der Multipletts erster Stufe die Resultate von Schema I und III wirklich übereinstimmen.

In den Spektren, wo es mehrere Termsysteme verschiedener Multiplizität, d. h. verschiedenen Werten von R entsprechend, gibt, findet man häufig Interkombinationen zwischen den Systemen, und es tritt die grundsätzliche Frage auf, welche Stellung diese Linien im Intensitätsproblem einnehmen. In § 2 wird dies im Zusammenhang mit der Frage erörtert, was für Störungen bei großen Intervallen zu erwarten sind.

Die Betrachtungen von § 1 und 2 werden in § 3 zu einer Deutung einiger allgemeiner Züge in den komplizierten Spektren und zu einem Verständnis der Dorgeloschen Intensitätsmessungen im Neonspektrum[1]) führen.

§ 1. Intensitäten in normalen Multipletts höherer Stufe. In Teil I war bei der Ableitung der Intensitätsformeln eine Voraussetzung gemacht worden, die wegen des Folgenden näher besprochen werden muß. Es war nämlich stillschweigend angenommen, daß der Frequenzunterschied $\Delta\nu$ sehr klein gegen die Frequenz ν der verglichenen Linien sei, was bei den Multipletts erster Stufe auch im allgemeinen zutrifft. Dann sind aber die Frequenzen der verschiedenen Linien eines Multipletts sehr nahe gleich und dementsprechend die Intensitäten direkt den Sprungzahlen, d. h. den Produkten aus der Übergangswahrscheinlichkeit und der Anzahl der Atome im Anfangszustand, proportional. Wir werden es später mit teilweise recht beträchtlichen Intervallen zu tun haben, und es könnte gefragt werden, ob die Summenregeln, von denen die Rede sein wird, sich auf Intensitäten oder Sprungzahlen beziehen. Man muß sich deshalb erinnern, daß nach der physikalischen Bedeutung der Summenregeln[2]) diese höchstens nur in dem Grade genau gelten, wie $\Delta\nu$ gegen ν verschwindet. Denn für die genaue Erfüllung der Summenregeln bei den Zeemankomponenten muß ja z. B. schon $\Delta\nu_m \ll \Delta\nu_J$, d. h. die magnetische Aufspaltung sehr klein gegen die natürliche sein, eine viel weiter gehende Forderung. Darum wäre es nicht sinnvoll, eine Entscheidung in der einen oder anderen Weise treffen zu wollen. Weil die Intensitäten das Beobachtbare sind, sprechen wir immer von Intensitäten und behalten dabei obige Beschränkung im Auge.

Ferner wird im Falle kleiner Intervalle, außer bei ganz speziellen Anregungsbedingungen, die Verteilung der Atome auf die verschiedenen

[1]) H. B. Dorgelo, Physica **5**, 90, 1925.
[2]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925.

Zustände eines Termmultipletts den statistischen Gewichten dieser Zustände proportional sein. Wir wollen uns im folgenden auch im Falle großer Intervalle stets auf eine den statistischen Gewichten proportionale Verteilung beziehen. Ist eine solche nicht vorhanden, so ist dies zu berücksichtigen.

Nach diesen Bemerkungen sollen nun die Intensitätsverhältnisse bei den normalen Multipletts höherer Stufe untersucht werden auf Grund des Korrespondenzprinzips und des Heisenbergschen Schemas III, und zwar zunächst im Falle, wo nur ein Elektron springt. Dies Elektron sei durch die Quantenzahlen n und K charakterisiert, wo K den für die Wechselwirkung maßgebenden halbzahligen Impuls bedeutet. Das Elektron beschreibt also eine schleifenförmige Bahn mit Umlaufsfrequenz ω und Präzessionsfrequenz ω_K. Da die übrigen, nicht in abgeschlossenen Gruppen befindlichen Elektronen untereinander stärker als mit dem Leuchtelektron gekoppelt sein werden, besteht die von Heisenberg (l. c.) geforderte räumliche Quantelung darin, daß jene übrigen Elektronen zusammen einen halbzahligen Impuls K_0 haben, der sich mit K zur Resultierenden L zusammensetzt nach den Ungleichungen

$$|K - K_0| + \tfrac{1}{2} \leqq L \leqq K + K_0 - \tfrac{1}{2} \qquad (1\,a)$$

Dieser Quantelung entspricht eine Präzession von K und K_0 um L mit der Frequenz ω_L und ein Zerfallen der Terme in mehrere Termsysteme. ω_L sei klein gegen ω und ω_K. Schließlich setzt sich nach Heisenberg (l. c.) L mit R zum Impuls J des Gesamtatoms zusammen, wobei

$$|L - R| + \tfrac{1}{2} \leqq J \leqq L + R - \tfrac{1}{2}. \qquad (1\,b)$$

Zu dieser Quantelung gehört eine Präzession von L und R um J mit der Frequenz ω_J, welche wir bei normalen Termmultipletts, auf die wir uns ja vorläufig beschränken, als klein gegen ω_L annehmen müssen. Durch sie ist die Multiplettstruktur der obigen Termserien bedingt. Wir haben also

$$\omega > \omega_K \gg \omega_L \gg \omega_J. \qquad (2)$$

Fragen wir nun nach der Fourierzerlegung der Bewegung dieses Modells, so können wir uns kurz fassen. Denn dieses Problem einer zweifachen Präzession ist ganz analog dem eines einfachen aus Rumpf und Leuchtelektron bestehenden Atoms im schwachen Magnetfeld. Wir können deshalb auf die von Sommerfeld und Heisenberg[1]) in diesem Falle

[1]) A. Sommerfeld und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **11**, 131, 1922.

angegebene Behandlung verweisen und finden zunächst, daß K, L und J den Auswahlregeln

$$K \to K \pm 1, \qquad L \begin{cases} \nearrow L \pm 1 \\ \searrow L \end{cases}, \qquad J \begin{cases} \nearrow J \pm 1 \\ \searrow J \end{cases} \tag{3}$$

genügen. Da wir uns auf $\Delta K = +1$ beschränken können, bekommen für die verschiedenen, zu einem bestimmten Übergang n_1, $K_1 - n_2$, $K_2 = K_1 + 1$ gehörenden Sprünge die von einem Atom klassisch ausgestrahlten Energien folgendes Verhältnis:

Tabelle 1.

ΔJ \ ΔL	$+1$	0	-1
$+1$	$(1+\cos\vartheta)^2 \cdot \begin{cases} (1+\cos\Theta)^2 \\ 2\sin^2\Theta \\ (1-\cos\Theta)^2 \end{cases}$	$2\sin^2\vartheta \cdot \begin{cases} 2\sin^2\Theta \\ 4\cos^2\Theta \\ 2\sin^2\Theta \end{cases}$	$(1-\cos\vartheta)^2 \cdot \begin{cases} (1-\cos\Theta)^2 \\ 2\sin^2\Theta \\ (1+\cos\Theta)^2 \end{cases}$
0			
-1			

Darin ist $\vartheta = \measuredangle(KL)$ und $\Theta = \measuredangle(LJ)$ und deshalb

$$\cos\vartheta = \frac{K^2 - K_0^2 + L^2}{2KL}, \quad \cos\Theta = \frac{L^2 - R^2 + J^2}{2LJ}. \tag{4}$$

Wir wollen nun zeigen, daß die quantentheoretischen Intensitäten bei gegebenem n_1, $K_1 - n_2$, $K_2 = K_1 + 1$ und der im Anfang vorausgesetzten Verteilung der Atome auf die verschiedenen stationären Zu-

Tabelle 2.

ΔJ \ ΔL	$+1$	0	-1
$+1$	$A_{+1} \cdot \begin{cases} B_{+1} \\ B_0 \\ B_{-1} \end{cases}$	$A_0 \cdot \begin{cases} C_{+1} \\ C_0 \\ C_{-1} \end{cases}$	$A_{-1} \cdot \begin{cases} D_{+1} \\ D_0 \\ D_{-1} \end{cases}$
0			
-1			

stände sich wie folgt ausdrücken, was ihre Abhängigkeit von L und J anbelangt. Es sei zur Abkürzung:

$$A_{\pm 1} = \frac{(K_1 + K_0 \pm L_1 + \frac{1}{2})(K_1 + K_0 \pm L_1 + \frac{3}{2})(K_1 - K_0 \pm L_1 + \frac{1}{2})(K_1 - K_0 \pm L_1 + \frac{3}{2})}{L_1 (L_1 \pm \frac{1}{2})^2 (L_1 \pm 1)},$$

$$A_0 = -2\,\frac{(K_1 + K_0 + L_1 + \frac{1}{2})(K_1 + K_0 - L_1 + \frac{1}{2})(K_1 - K_0 + L_1 + \frac{1}{2})(K_1 - K_0 - L_1 + \frac{1}{2})}{(L_1^2 - \frac{1}{4})^2}.$$

Ferner:

$$B_{\pm 1} = \frac{(L_1+R\pm J_1+\frac{1}{2})\,(L_1+R\pm J_1+\frac{3}{2})\,(L_1-R\pm J_1+\frac{1}{2})\,(L_1-R\pm J_1+\frac{3}{2})}{J_1\pm\frac{1}{2}},$$

$$B_0 = -2J_1\frac{(L_1+R+J_1+\frac{1}{2})(L_1+R-J_1+\frac{1}{2})(L_1-R+J_1+\frac{1}{2})(L_1-R-J_1+\frac{1}{2})}{J_1^2-\frac{1}{4}},$$

$$C_{\pm 1} = -2\frac{(L_1+R\pm J_1+\frac{1}{2})(L_1+R\mp J_1-\frac{1}{2})(L_1-R\pm J_1+\frac{1}{2})(L_1-R\mp J_1-\frac{1}{2})}{J_1\pm\frac{1}{2}},$$

$$C_0 = 4J_1\frac{(L_1^2-R^2+J_1^2-\frac{1}{4})^2}{J_1^2-\frac{1}{4}},$$

$$D_{\pm 1} = \frac{(L_1+R\mp J_1-\frac{1}{2})(L_1+R\mp J_1-\frac{3}{2})(L_1-R\mp J_1-\frac{1}{2})(L_1-R\mp J_1-\frac{3}{2})}{J_1\pm\frac{1}{2}},$$

$$D_0 = -2J_1\frac{(L_1+R+J_1-\frac{1}{2})(L_1+R-J_1-\frac{1}{2})(L_1-R+J_1-\frac{1}{2})(L_1-R-J_1-\frac{1}{2})}{J_1^2-\frac{1}{4}}.$$

Dann sollen sich die Intensitäten aus Tabelle 2 ergeben. Diese Ausdrücke sind nämlich korrespondenzmäßig mit Tabelle 1 im Einklang, wenn man dort für $\cos\vartheta$, $\cos\Theta$ die in (4) gegebenen Werte einführt, und genügen allen gleich zu erwähnenden Summenbedingungen.

Zunächst sieht man: Faßt man bei gegebenen n und K auch einen bestimmten Sprung $L_1 - L_2$ ins Auge, also ein bestimmtes normales Multiplett, so sind die Intensitätsverhältnisse der zu den verschiedenen Übergängen von J gehörenden Sprünge durch die Formeln, die vom Verfasser in Teil I angegeben wurden, ausgedrückt, wenn man überall K durch L ersetzt. Insbesondere ist für Systeme erster Stufe $L = K$, so daß es hier nicht darauf ankommt, ob man Schema I oder III benutzt. Die Formeln genügen natürlich der Summenregel für J, wie es sein muß, da trotz verschiedener Orientierung von L gegen R wegen (2) die von einem Atom auf dem Niveau J ausgestrahlte Gesamtintensität nicht von J abhängen darf. Man versteht jetzt auch den Ursprung der Formeln für Übergänge $L \to L$, dessen Natur in Teil I noch unbestimmt gelassen war.

Denken wir uns nun alle Linien in den einzelnen zu $n_1 K_1 - n_2 K_2$ gehörigen normalen Multipletts zusammenfallend, und fragen wir nach dem Verhältnis der Gesamtintensitäten dieser Multipletts, so finden wir durch Summation über J in den Ausdrücken der Tabelle 2 für die Fälle $L_1 \to L_1 \pm 1$, $L_1 \to L_1$, von einem Proportionalitätsfaktor abgesehen:

$$\left.\begin{aligned} E_{\pm 1} &= R\frac{(K_1+K_0\pm L_1+\frac{1}{2})(K_1+K_0\pm L_1+\frac{3}{2})(K_1-K_0\pm L_1+\frac{1}{2})(K_1-K_0\pm L_1+\frac{3}{2})}{L_1\pm\frac{1}{2}}, \\ E_0 &= 2RL_1\frac{(K_1+K_0+L_1+\frac{1}{2})(K_1+K_0-L_1+\frac{1}{2})(K_1-K_0+L_1+\frac{1}{2})(K_1-K_0-L_1+\frac{1}{2})}{L_1^2-\frac{1}{4}}. \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Diese Gleichungen gehen wieder, von einem gemeinsamen Faktor R abgesehen, aus den zwei ersten vom Verfasser in Teil I, S. 892 angegebenen hervor, wenn man dort R durch K_0, J durch L ersetzt. Die Gesamtintensitäten der normalen Multipletts, die zu einem Übergang n_1, $K_2 - n_2$, $K_2 = K_1 + 1$ gehören, stehen also in einer Beziehung zueinander, die ganz von derselben Natur ist wie die der Intensitäten der einzelnen Linien innerhalb eines solchen Multipletts. Es gilt hier wieder eine Summenregel für L, die aussagt, daß die von dem Leuchtelektron ausgestrahlte Energie unabhängig von der Orientierung von K_0 und K ist, wie man es nach (2) ja auch fordern muß. Durch vergleichende Intensitätsmessungen an verschiedenen Multipletts dürfte es also möglich sein, in den komplizierten Spektren Aufschlüsse über die Größe K der an den Multipletts beteiligten Terme zu gewinnen, eine sehr wichtige Aufgabe, da es, neben n, K ist, welches den Abschluß der Gruppen des periodischen Systems bedingt.

Endlich müssen wir uns fragen, wie es mit den relativen Intensitäten der Übergänge steht, bei denen K_0; n_1, n_2; K_1, K_2 dieselben sind, die aber innerhalb von Termsystemen mit verschiedenem R stattfinden (also nicht Interkombinationen!). Die Antwort hierauf erhält man, wenn man bedenkt, daß das Gesamtgewicht der Zustände bei gegebenen K_0, K proportional R und also auch, wegen der angenommenen Verteilung der Atome auf die stationären Zustände, die Gesamtintensität R proportional ist. Man sieht leicht, besonders aus (5), daß die in Tabelle 2 gegebenen Ausdrücke diese Bedingung erfüllen und deshalb auch das Verhältnis der zu einem Übergang n_1, $K_1 - n_2$, $K_2 = K_1 + 1$ in Termsystemen mit verschiedenem R gehörenden Sprünge richtig wiedergeben.

Im Falle des Springens von mehreren Elektronen hat Heisenberg (l. c.) gezeigt, daß höchstens zwei Elektronen gleichzeitig Übergänge machen können, das eine mit $\Delta K_1 = \pm 1$, das andere mit $\Delta K_2 = 0, \pm 2$. Da sich die frühere Betrachtung, was die Präzession von R und L um J anbelangt, anwenden läßt, wird man hier ebenfalls eine Verschärfung für die Intensitätsausdrücke verlangen, derart, daß die Intensitätsverhältnisse innerhalb der betreffenden Multipletts durch die Größen $B_{\pm 1}$, B_0, $C_{\pm 1}$, C_0, $D_{\pm 1}$, D_0 bestimmt werden. In Teil I bestätigte sich dies ja auch an der Kombination $3d - 3d'$ von Ca.

§ 2. Intensitätsstörungen. Das betrachtete Modell ist natürlich nur ein idealisiertes Bild der wirklichen Verhältnisse. Dies Bild wird vor allem getrübt durch zweierlei Arten von Erscheinungen.

Erstens treten häufig Interkombinationen zwischen Termen auf, die verschiedenen Werten von R entsprechen. Sie scheinen Störungseffekte zu sein, die zunächst keine einfache Anwendbarkeit des Korrespondenzprinzips zulassen [1]) und eng mit der physikalischen Natur des als Zwang bezeichneten Phänomens verknüpft sein dürften. Sie verschwinden bei sehr kleinen Intervallen und wachsen mit zunehmender Intervallgröße an. Ein Beispiel bilden die Spektren der Elemente in der zweiten Kolonne des periodischen Systems. Hier haben wir es mit Singulett- und Triplettsystemen erster Stufe zu tun, und die Triplettintervalle nehmen in der Reihenfolge zu: Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg. Wenn wir von der gleich zu besprechenden Interkombination $1\,S - 2\,p_2$ zwischen dem tiefsten Singulett-S-Term und dem Triplett-$2\,p_2$-Term absehen, die eine wichtige Linie bildet, so finden wir, daß bei den Erdalkalien nur wenige, sehr schwache Interkombinationen von Saunders [2]) beobachtet worden sind. Geht man zu Zn und Cd über, so werden Interkombinationen immer stärker und zahlreicher, um schließlich bei Hg einen großen Teil des Spektrums auszumachen. Was die Interkombination $1\,S - 2\,p_2$ anbelangt, so ist zu bedenken, daß sie für Atome im Zustand $2\,p_2$ die einzige Möglichkeit bietet, um in den Normalzustand zurückzukehren, und daß ihre Intensität deshalb auch bei kleiner Übergangswahrscheinlichkeit infolge der sich dann einstellenden großen Konzentration der Atome im Zustand $2\,p_2$ erheblich sein wird.

Neben dem Erscheinen von Interkombinationen macht sich eine Störung anderer Art bemerkbar, wenn ω_J nicht mehr klein gegen ω_L ist, wenn also die Wechselwirkungsenergie zwischen Edelgasrumpf und Valenzelektronen, welche die Intervalle bedingt, vergleichbar wird mit der Wechselwirkung zwischen den Valenzelektronen selbst. Die hier auftretenden Verhältnisse sind sehr ähnlich denjenigen, die sich beim Übergang vom schwachen zum starken Magnetfeld in den Zeemaneffekten zeigen, indem auch hier die zwei Präzessionsfrequenzen von der gleichen Größenordnung werden. Entsprechend dem dort in Teil I angegebenen Permanenzgesetz wird man hier verlangen: Die Summe aller bei einem Übergang $n_1, K_1 - n_2, K_2$ von einem Niveau R, L, J ausgehenden Intensitäten ist gleich der Summe der von diesem Niveau ausgehenden normalen (d. h. bei Abwesenheit der Störung vorhandenen) Intensitäten. Denn hierdurch kommt ja die Tatsache

[1]) N. Bohr, Ann. d. Phys. **71**, 228, 1923, s. insbesondere S. 251.

[2]) F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **32**, 153, 1910; **51**, 23; **52**, 265, 1920. Siehe auch Paschen-Götze, Seriengesetze der Linienspektren.

zum Ausdruck, daß trotz der gegenseitigen Störung der beiden Präzessionen die Bahn des Leuchtelektrons und die damit verbundene Ausstrahlung im wesentlichen noch erhalten bleibt. Die durch die Interkombinationen hervorgerufenen Störungseffekte sind, wie leicht ersichtlich, in dieser Fassung mit berücksichtigt. Ganz entsprechend den in starken Magnetfeldern auftretenden und von Paschen und Back[1]) beobachteten Sprüngen von J um 2 und 3 Einheiten, wird man hier erwarten, daß wenn ω_J von derselben Größenordnung wie ω_L wird, auch Sprünge von L um mehr als eine Einheit möglich werden. Beispiele dafür lernen wir später kennen.

§ 3. Vergleich mit der Erfahrung. Wie schon eingangs bemerkt wurde, begegnen wir normalen Multipletts höherer Stufe in den mit so großem Erfolg analysierten Spektren der Elemente zwischen Sc und Co. Wenn dort auch Terme vorkommen dürften, bei denen außer dem Leuchtelektron noch andere Elektronen sich in angeregten Zuständen befinden, möchte man doch erwarten, daß in der großen Mehrzahl der Fälle, namentlich bei tiefliegenden Termen, nur ein Elektron angeregt ist. Es entsteht also die wichtige Aufgabe, festzustellen, welcher Wert von K dieses Elektrons den verschiedenen Termen entspricht. Wie dabei Intensitätsmessungen von Nutzen sein können, um Terme mit gemeinsamen K zu identifizieren, wurde schon in § 1 erwähnt.

Ohne dabei an dieser Stelle auf Einzelheiten eingehen zu wollen, seien hier einige charakteristische Züge in den Kombinationsmöglichkeiten und der Lage der Terme erörtert, die eine Stütze für die Heisenbergsche Auffassung und die hier abgeleiteten Resultate bilden. Bekanntlich kann man nach Laporte[2]) sowie Catalan und Bechert[3]) in den komplizierten Spektren eine Einteilung in ungestrichene und gestrichene Terme vornehmen, derart, daß für Kombinationen zwischen ungestrichenen und gestrichenen Termen L nur um eine gerade Zahl, dagegen für Kombinationen innerhalb der ungestrichenen oder der gestrichenen Termgruppen nur um eine ungerade Zahl springt. Warum eine derartige Einteilung möglich ist, hat Heisenberg (l. c.) gezeigt. Hier sei betont, daß Sprünge von L um mehr als 1 sehr selten beobachtet sind, und zwar Sprünge um 2 von Laporte (l. c.) in drei Fe-Multipletts, von Catalan und Bechert (l. c.) in mehreren Co-Multipletts. Die letzteren Verfasser erwähnen auch einen Sprung um 3 für Ni und lenken die Aufmerksam-

[1]) F. Paschen und E. Back, Physica **1**, 261, 1921.
[2]) O. Laporte, ZS. f. Phys. **23**, 135; **26**, 1, 1924.
[3]) M. A. Catalan und K. Bechert, ebenda **32**, 336, 1925.

keit auf Intensitätsanomalien und mangelhafte Übereinstimmung der empirischen Zeemaneffekte mit den theoretischen bei mehreren Multipletts von Co. Hier haben wir es also offenbar infolge der teilweise sehr beträchtlichen Intervalle mit Störungen zu tun, wie sie in § 2 besprochen wurden. Das Springen von L um mehr als 1 darf uns also nicht wundern. Im Spektrum des Vanadiums, wo die Intervalle nur etwa ein Zehntel so groß sind wie bei Co, finden Bechert und Sommer[1]) keine Sprünge von L um mehr als 1.

Stellt man die Lage der Terme in den komplizierten Spektren graphisch dar, so sieht man oft, daß mehrere Terme, die abwechselnd zum ungestrichenen und gestrichenen System gehören, in gleicher Höhe liegen, etwa d, $\bar{f}$, g. Dies erwähnen schon Catalan und Bechert (l. c.) und geben in ihrer Arbeit mehrere Beispiele an. Diese Gesetzmäßigkeit versteht man, wenn man nach Schema III annimmt, daß solche Terme dieselben Werte n, K und K_0 haben. Denn dann müssen nach der Heisen-

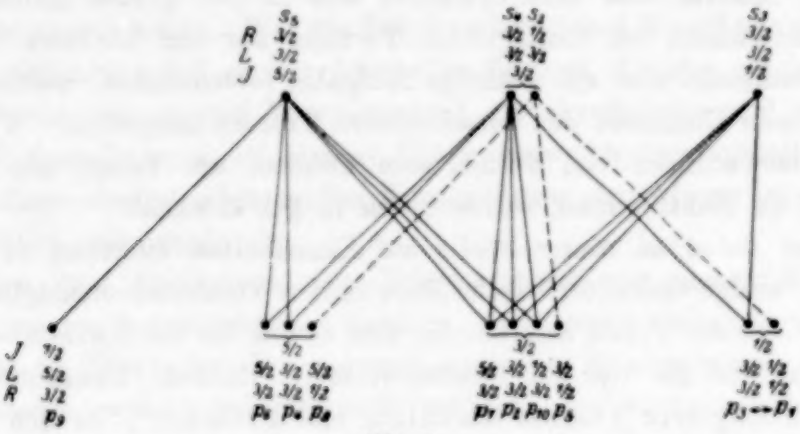


Fig. 1.

bergschen Deutung die den verschiedenen L-Werten entsprechenden Terme abwechselnd dem ungestrichenen und dem gestrichenen System angehören, während die Energie für alle ungefähr gleich ist.

Zur weiteren Erläuterung mögen die in bezug auf ihre Intensitäten von Dorgelo[2]) untersuchten Übergänge $2s - 2p$ des Neonspektrums dienen. Dieses ist, was die Anzahl und J-Werte seiner angeregten Zustände anbelangt, nach einem von Pauli[3]) aufgestellten Reziprozitätssatz von derselben Art wie das eines Erdalkalis, dessen eines Elektron in einer Bahn mit $K = \frac{3}{2}$ läuft. Im Neonspektrum entsprechen nun die Bezeichnungen

[1]) K. Bechert und L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **31**, 145, 1925.
[2]) H. B. Dorgelo, Physica **5**, 90, 1925.
[3]) W. Pauli jun., ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.

$s, p, \ldots$ wirklich dem K des Leuchtelektrons ($K = \frac{1}{2}$ für s, $K = \frac{3}{2}$ für p usw.), indem durch die Störungen die mit L verbundenen Eigenschaften so verwischt werden, daß hier die bei den Elementen zwischen Sc und Co naheliegende Täuschung, L mit dem Impuls des Leuchtelektrons zu identifizieren, nicht möglich war.

Wir fragen nun nach den Intensitätsverhältnissen in einem aus normalen Multipletts (ohne Störung) sich aufbauenden Linienkomplex, bei dem der Rumpfimpuls $R = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ und $K_0 = \frac{3}{2}$ ist, während das Leuchtelektron in den Anfangszuständen $K = \frac{1}{2}$, in den Endzuständen $K = \frac{3}{2}$ hat. In Fig. 1 sind die nach (1) gefundenen Terme mit ihren Quantenzahlen R, L, J nebst den nach (2) möglichen Übergängen dargestellt, die Triplettübergänge voll, die Singulettübergänge punktiert gezeichnet.

Die Zuordnung der Terme $s_2, s_3, \ldots p_1, \ldots$ zu diesen Niveaus, die an einigen Stellen nicht eindeutig ist, erfolgte dabei so, daß die aus der von Heisenberg (l. c.) modifizierten Landéschen g-Formel (mit L statt K) sich ergebenden normalen g-Werte möglichst nahe bei den von Back[1]) beobachteten liegen. Zwischen p_1 und p_3 gestattet dies aber nicht zu entscheiden, wie durch den Pfeil angedeutet ist, denn p_1 und p_3 werden im Magnetfeld nicht aufgespalten. Doch gibt hier die fast verschwindende Intensität der Übergänge $2s_4 - 2p_1$ und $2s_2 - 2p_3$ einen Anhaltspunkt dafür, daß auch diese Zuordnung richtig ist.

Tabelle 3.

$s_3 - p_3$	0	$s_4 - p_3$	12	$s_5 - p_2$	15
$s_3 - p_{10}$	4	$s_4 - p_{10}$	12	$s_5 - p_7$	1
$s_3 - p_2$	12	$s_4 - p_2$	9	$s_5 - p_4$	45
$s_3 - p_7$	20	$s_4 - p_7$	15	$s_5 - p_6$	15
$s_2 - p_1$	12	$s_4 - p_4$	15	$s_5 - p_9$	84
$s_2 - p_5$	36	$s_4 - p_6$	45		
$s_2 - p_8$	60	$s_5 - p_{10}$	20		

Tabelle 4.

	ber.	beob.		ber.	beob.
Σs_3	36	35	Σp_5	36	31
Σs_2	108	93	Σp_{10}	36	35
Σs_4	108	117	Σp_7	36	48
Σs_5	180	185	Σp_6	60	57
Σp_1	12	12	Σp_8	60	65
Σp_3	12	12	Σp_4	60	57
Σp_2	36	33	Σp_9	84	82

[1]) E. Back, Ann. d. Phys. **76**, 317, 1925.

In Tabelle 3 sind die nach Tabelle 2 berechneten Intensitätsverhältnisse dieser Übergänge angegeben. Nach der am Ende von § 3 formulierten Regel finden wir nun mit Hilfe von Tabelle 3 folgende Beziehungen, in Tabelle 4 unter „ber." angegeben. Hierin bedeutet Σ die Summe der von dem betreffenden Niveau ausgehenden Intensitäten. Dahinter stehen unter „beob." die von Dorgelo (l. c.) beobachteten Intensitäten, umgerechnet auf gleiche Gesamtintensität.

Wenn man bedenkt, daß $\Delta\nu : \nu$ etwa 20 Proz. ist, und deshalb die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten auch nicht besser sein sollte, kann man mit dem Ergebnis recht befriedigt sein. Vor allem sieht man, daß der von Dorgelo empirisch aufgefundene Summensatz gilt: Die Summe der zu einer Gruppe von Anfangs- (End-) Niveaus mit demselben J gehörenden Intensitäten dividiert durch die Anzahl der in der Gruppe enthaltenen Niveaus ist proportional dem J. Der Summensatz besagt nur, daß die für die Gesamtstrahlung maßgebende Bewegung des Leuchtelektrons noch ziemlich unbeeinflußt durch die räumlichen Quantelungen und ihre Störungen bleibt.

Kopenhagen, Universitetets Institut for teoretisk Fysik.

Die physikalische Natur der Sonnenkorona. I.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 9. Juni 1925.)

Da die innere Korona nicht aus festen oder flüssigen Partikelchen bestehen kann, so muß sie gasförmig sein. K. Schwarzschild hält eine Korona aus Elektronengas für eine „in mancher Hinsicht verlockende Annahme", doch weist er darauf hin, daß sie eine große Schwierigkeit elektrostatischen Charakters in sich berge. In der vorliegenden Untersuchung wird nun gezeigt, daß diese Schwierigkeit zwar bedeutend, jedoch nicht unüberwindlich ist. Es werden noch drei andere, heutzutage populäre Koronatheorien eingehend untersucht, wobei es sich herausstellt, daß diese Theorien kaum geringere Schwierigkeiten in sich bergen als die Elektronengastheorie. Die Untersuchung der anderen Koronatheorien und die Beibringung positiver Beweise zugunsten der Elektronengastheorie wird für einen späteren Aufsatz vorbehalten.

§ 1. In meinem letzten Artikel[1]) glaube ich bewiesen zu haben, daß die Sonnenkorona weder aus festen noch aus flüssigen Partikelchen bestehen kann, also gasförmig sein muß. Das Gesagte bezieht sich auf nicht zu große Entfernungen von der Sonnenoberfläche, nämlich auf solche, die kleiner sind als ein Sonnenradius.

Ich halte es aber für sehr wahrscheinlich, daß auch in weiteren Entfernungen die Korona in der Hauptsache gasförmig ist: nach ihrem Aussehen hat man wenigstens keine Ursache, anzunehmen, daß bis zu einem Sonnenradius von der Photosphäre die physikalische Natur der Korona durchaus eine ganz andere sein muß als weiter. J. M. Schaeberle sagt: „. . . there is no truly characteristic difference between the inner and outer coronal forms"[2]).

§ 2. Bekanntlich können in der Sonnenatmosphäre leichtere Gase in größerer Höhe beobachtet werden als schwerere. Diese Regel ist nicht ohne Ausnahmen, aber im großen und ganzen trifft sie doch zu. Während Pringsheim noch glaubt, daß eine Abhängigkeit der Höhe, bis zu welcher ein Element auf der Sonne vorkommt, aus dem Atomgewicht nicht zu erkennen sei[3]), äußert neuerdings Mitchell die entgegengesetzte Ansicht: „. . . the heaviest gases reaching very low elevations, and the heights attained increase for lighter and lighter gases"[4]).

---

[1]) ZS. f. Phys. **28**, 299—324, 1924.

[2]) Contrib. from the Lick Observatory, Nr. 4, S. 102, 1895.

[3]) E. Pringsheim, Vorlesungen über die Physik der Sonne, S. 341. Leipzig und Berlin 1910.

[4]) S. A. Mitchell, Eclipses of the Sun, S. 248. New York 1923.

Da das Elektronengas leichter ist als andere Gase, so könnte man erwarten, daß die äußerste Schicht der Sonnenatmosphäre, nämlich die Korona, hauptsächlich aus Elektronengas besteht.

Eine solche Elektronengastheorie der Korona hält K. Schwarzschild für eine „in mancher Hinsicht verlockende Annahme". Das Elektronengas kann, seiner Meinung nach, als eine Substanz von unendlich langer Eigenperiode betrachtet werden; es reflektiert das Licht aller Wellenlängen gleich stark und polarisiert dabei. Dadurch könnte das weiße polarisierte Licht der Korona und ihr kontinuierliches Spektrum leicht erklärt werden.

Aber Schwarzschild weist auf folgende Schwierigkeit hin. Zur Erzeugung der beobachteten Helligkeit der Korona müßten sich über jedem Quadratzentimeter der Sonnenoberfläche 10^{18} Elektronen befinden. Die hieraus resultierende ungeheure negative Ladung der Korona muß durch eine gleich große positive Ladung des Sonnenkörpers kompensiert sein. Das entsprechende elektrische Feld würde aber auch die raschesten Elektronen auf eine Strecke weit unter einem Millimeter stoppen. Die Korona könnte also keine größere Ausdehnung haben [1]).

§ 3. Ich muß gestehen, daß dieser Einwand ein sehr ernster ist, und daß darum die Elektronengastheorie der Korona auf beinahe unüberwindliche Schwierigkeiten zu stoßen scheint. Aber absolut unüberwindlich sind sie dennoch nicht.

Bei der Berechnung des obenerwähnten ungeheuren elektrischen Feldes der Sonne wird angenommen, daß das Coulombsche Gesetz bis zu sehr großen Entfernungen seine Gültigkeit beibehält, und daß die durchschnittliche Dielektrizitätskonstante nicht besonders groß ist. Kann man aber mit absoluter Sicherheit behaupten, daß diese beiden Annahmen streng bewiesen sind?

Dem Coulombschen Gesetz ist das Newtonsche Gravitationsgesetz ganz analog, und es liegen zahlreiche Untersuchungen darüber vor, ob letzteres auch für sehr große Entfernungen streng gilt, und ob nicht vielleicht eine „Absorption" der Gravitationskraft durch Materie sich nachweisen läßt. Einen zusammenfassenden Bericht über solche Untersuchungen gibt S. Oppenheim [2]). Neuerdings suchte Q. Majorana durch Laboratoriumsversuche den „Massenabsorptionskoeffizienten" der Gravi-

[1]) Astron. Mitteil. d. Kgl. Sternwarte zu Göttingen, 13. Teil (1906), S. 63. (Aus den Abhandl. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Kl., N. F., Bd. V, Nr. 2.)

[2]) Enzyklop. d. math. Wiss. VI 2 B, Heft 1 (1922), S. 148 f.

tation zu bestimmen; bei dem einen Experiment will er $6{,}7 \cdot 10^{-12}$ gefunden haben, bei dem anderen $2{,}5 \cdot 10^{-13}$ [1]). Dagegen ist H. N. Russell auf Grund astronomischer Berechnungen zu dem Schluß gekommen, daß der Absorptionskoeffizient höchstens $^1/_{5000}$ des von Majorana gefundenen Wertes haben kann [2]).

Auch die Möglichkeit eines Einflusses der Temperatur auf die Newtonsche Gravitationskraft ist experimentell untersucht worden. P. E. Shaw und N. Davy sind neuerdings zu dem Schluß gekommen, daß ein solcher Effekt, wenn er überhaupt existiere, kleiner als $2 \cdot 10^{-6}$ pro 1^0 sei; es sei aber sehr möglich, daß der Effekt gleich Null ist [3]). [Letzteres natürlich nur dann, wenn man die (sehr geringe) Masse der zugeführten Wärmeenergie nicht in Betracht zieht.]

Aus dem oben Gesagten kann man den Schluß ziehen, daß alle Abweichungen vom Newtonschen Gravitationsgesetz entweder sehr gering sind oder gar nicht existieren. Da nun das Newtonsche Gesetz dem Coulombschen ganz analog ist, so könnte man vom letzteren dasselbe erwarten. Aber das wäre ja nur ein Analogieschluß, keinesfalls ein wirklicher Beweis!

Cavendish hat experimentell gezeigt, daß, wenn man die elektrostatische Kraftwirkung durch $f = q q_1 / r^{2 \pm t}$ ausdrücken wollte, t nicht größer als $^1/_{50}$ sein kann. Maxwell hat Cavendishs Experiment in vervollkommneter Weise wiederholt und $^1/_{21\,600}$ als Maximalwert von t gefunden [4]). S. J. Barnett kritisiert jedoch diese Experimente und kommt zu dem Schluß: „It therefore follows that the expe iment of Cavendish is not conclusive (so far as the law of force is concerned)“ [5]).

Die Möglichkeit, daß bei sehr kleinen Entfernungen das Coulombsche Gesetz seine Gültigkeit verliert, ist nicht selten diskutiert worden, und sogar noch in neuester Zeit. So kommt Hans Th. Wolff zu dem Schluß,

---

[1]) C. R. **173**, 478, 1921.

[2]) Astrophys. Journ. **54**, 334, 1921.

[3]) Phys. Rev. **21**, 680, 1923.

[4]) Ich zitiere nach I. I. Borgman, Grundsätze der Lehre über elektrische und magnetische Erscheinungen, 1. Teil, S. 11 ff. (russisch), St. Petersburg 1914. Vgl. auch Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik und Meteorologie, 10. Auflage, Braunschweig 1909, 4. Bd., 1. Abt. (5. Buch), Fußnote zu S. 228. Dort steht jedoch $^1/_{22\,000}$ statt $^1/_{21\,600}$ — In „The Scientific Papers of James Clerk Maxwell“ [herausgegeben von W. D. Niven, 2. Bd. Cambridge 1890, S. 613 (Abdruck aus den Proc. of the Cambridge Philosophical Soc. **3**, Teil 3)] wird erwähnt, daß Mac Alister das Experiment von Cavendish mit einem sehr empfindlichen Quadrantelektrometer wiederholt hat: „... so that we may now assert that the index cannot exceed or fall short of 2 by the millionth of a unit.“

[5]) Phys. Rev. **15**, 176, 1902.

daß bei sehr kleinen Entfernungen vom Atomkern die positive Kernladung entweder eine von der Kugelgestalt hinreichend abweichende Form hat, oder nicht nach dem Coulombschen Gesetz anzieht [1]). Selbst noch in diesem Jahre schlägt George Green vor, das Coulombsche Gesetz durch

$$f = \frac{e^2}{r^2}\cos\frac{\varrho}{r} \text{ oder durch } f = \frac{e^2}{r^2}\cos\frac{\varrho}{r} + \frac{ae^2}{r^n}\cos\frac{\varrho}{r} + \frac{be^2}{r^n}\sin\frac{\varrho}{r}$$

zu ersetzen (hier bedeutet ϱ eine ganz bestimmte kleine Entfernung vom Atomzentrum). Er hält es auch für möglich, daß hier noch Faktoren wie $e^{-\varrho/r}$ hinzuzufügen seien, obgleich er darüber sagt: „... but these do not immediately concern us" [2]). Am Schlusse seines Artikels meint Green, daß eine nach derartigen Gesetzen wirkende elektrostatische Kraft weder mit Bohrs Theorie noch mit der Quantentheorie im Widerspruch sich befinde.

Ob das alles der Wirklichkeit entspricht, vermag ich nicht zu entscheiden. Ich wollte nur zeigen, daß es selbst in neuester Zeit Forscher gibt, welche an der Gültigkeit des Coulombschen Gesetzes bei kleinen Entfernungen zweifeln, oder wenigstens diese Gültigkeit als unbewiesen betrachten.

Für uns ist es aber wichtig zu wissen, ob das Coulombsche Gesetz bei sehr großen Entfernungen gilt; leider können wir diese Frage nicht durch Experiment oder Beobachtung entscheiden. Die Gültigkeit des Newtonschen Gravitationsgesetzes für sehr große Entfernungen kann durch astronomische Beobachtungen bestätigt werden, die Gültigkeit des Coulombschen aber nicht.

Ferner hat auch bis jetzt noch niemand bewiesen, daß bei sehr großen Massen eine „Absorption der elektrostatischen Kraft" (als Analogon zu Majoranas „Absorption der Gravitationskraft") unmöglich ist. Auch ist es ganz unklar, wie hoch man die in Betracht kommende Dielektrizitätskonstante anzusetzen hat.

§ 4. Ich kann also nicht behaupten, daß Schwarzschilds Einwand gegen die Elektronengastheorie auf absolut streng bewiesenen Tatsachen beruht. Trotzdem erkenne ich an, daß dieser Einwand ein sehr schwerwiegender ist.

Wollen wir aber untersuchen, ob die anderen jetzt populären Koronatheorien nicht ebenfalls auf große Schwierigkeiten stoßen.

---

[1]) Phys. ZS. **25**, 349, 1924.
[2]) Phil. Mag. (6) **49**, 1022, 1925.

Vorher will ich noch die Werte der physikalischen und astronomischen Konstanten anführen, welche bei unseren Berechnungen gebraucht werden sollen. Da wir die meisten Berechnungen mit Hilfe der Logarithmen durchführen werden, so hat es für uns keinen Sinn, die Werte der Konstanten vorzeitig abzurunden. Eine solche vorzeitige Abrundung würde die Werte nur verschlechtern, ohne dabei die Berechnungen wesentlich zu erleichtern.

§ 5. Die Sonnenmasse M ist 333432 mal größer als die Masse der Erde. Der Radius einer genauen Kugel, deren Volumen gleich dem Volumen der Erde ist, beträgt $6{,}370291 \cdot 10^8$ cm. Die mittlere Dichte der Erde kann gleich 5,52 gesetzt werden [1]). Dann ist die Sonnenmasse $M = \frac{4}{3}\pi\,(6{,}370291 \cdot 10^8)^3 \cdot 5{,}52 \cdot 333432$ und $\log M = 33{,}2995129$. Das würde ergeben $M = 1{,}99 \cdot 10^{33}$ g (genauer $M = 1{,}9930258 \cdot 10^{33}$ g).

Die Gravitationskonstante wollen wir gleich $G = 6{,}667$ setzen [2]).

Der Äquatorhalbmesser der Erde ist nach Helmert 6378200 m und nach Hayford 6378388 m [3]); wir wollen den Mittelwert nehmen, d. h. 6378294 m. Die Sonnenparallaxe wird gewöhnlich gleich 8,80″ angenommen; jedoch hat Hinks aus den Beobachtungen des Eros in den Jahren 1900 und 1901 die Sonnenparallaxe gleich $8{,}806'' \pm 0{,}004''$ gefunden [4]). J. Bauschinger gibt an, daß die Sonnenparallaxe, nach verschiedenen trigonometrischen Methoden gefunden, im Durchschnitt gleich $8{,}806'' \pm 0{,}003''$ ist, nach Gravitationsmethoden berechnet aber nur $8{,}782'' \pm 0{,}003''$ beträgt [5]). Da man den trigonometrischen Methoden doch wohl wahrscheinlich mehr trauen kann, und da jede vorzeitige Abrundung einer Zahl nach Möglichkeit vermieden werden soll, so setzen wir die Sonnenparallaxe gleich 8,806″. Die mittlere Entfernung der Erde von der Sonne ist dann $D = 6{,}378294 \cdot 10^8 / \sin 8{,}806''$ und $\log D = 13{,}1743574$.

Der Photosphärendurchmesser erscheint von der Erde aus betrachtet im Durchschnitt unter einem Winkel von 31′ 59,26″ [6]), also der Halbmesser unter 15′ 59,63″. Bezeichnen wir die lineare Größe des Photosphärenradius durch r_0, so haben wir $\log r_0 = \log D + \log \sin 15'\,59{,}63'' = 10{,}8420345$. Das ergibt $r_0 = 6{,}9507952 \cdot 10^{10}$ cm.

---

[1]) Annuaire du Bureau des longitudes pour l'an 1924, S. 433 u. 584.
[2]) Ebenda S. 584.
[3]) Ebenda S. 141.
[4]) Ebenda S. 248.
[5]) Enzykl. d. math. Wiss. VI_2, Heft 7, 1920, S. 852 u. 894.
[6]) Annuaire du Bureau des longitudes pour l'an 1924, S. 248.

Das Arbeitsäquivalent einer Grammkalorie setzen wir gleich $4{,}1863 \cdot 10^7$ Erg und die absolute Gaskonstante $R = 8{,}313 \cdot 10^7$ [1]).

Was die Stefansche Konstante σ anbetrifft, so ist nach den „Physik.-chem. Tabellen" (S. 804) der sicherste Wert gleich

$$5{,}76 \cdot 10^{-12}\,\text{Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4} = 5{,}76 \cdot 10^{-5}\,\text{Erg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-4}.$$

Seit dem Erscheinen der „Tabellen" sind aber noch zwei neue experimentelle Bestimmungen von σ veröffentlicht worden: Kurt Hoffmann hat $\sigma = 5{,}764 \cdot 10^{-12}\,\text{Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Grad}^{-4}$ gefunden [2]) und Albrecht Kussmann $\sigma = 5{,}795 \cdot 10^{-12}$ [3]). Wir wollen den Mittelwert aus allen drei Zahlen nehmen und $\sigma = 5{,}773 \cdot 10^{-5}\,\text{Erg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-4}$ setzen.

Der wahrscheinlichste Wert der Solarkonstante ist nach den „Physik.-chem. Tabellen" (S. 805) gleich $1{,}932\,\text{cal} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Ich bin jedoch mit dieser Zahl nicht einverstanden. Diese Zahl hat Felix Biscoe aufgestellt [4]), wobei er die neuesten Beobachtungen von C. G. Abbot, F. E. Fowler und L. B. Aldrich noch nicht kannte. Nach diesen Forschern ist der mittlere Wert der Solarkonstante zwischen den Jahren 1902 und 1912 gleich 1,933 und in der Epoche zwischen 1912 und 1920 gleich 1,946 [5]). Wir wollen den Mittelwert aus beiden Zahlen nehmen und die Solarkonstante gleich $1{,}9395\,\text{cal} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ setzen [6]).

Die effektive Sonnentemperatur ist dann

$$T_0 = \sqrt[4]{\frac{D^2}{r_0^2}} \cdot \frac{4{,}1863 \cdot 10^7 \cdot 1{,}9395}{\sigma \cdot 60}$$

und $\log T_0 = 3{,}758\,653\,3$; dem entspricht $T_0 = 5737^0$ abs. (abgerundet). In meinem Artikel über den kosmischen Staub in der Sonnenkorona habe ich die effektive Sonnentemperatur gleich 5900^0 abs. angenommen. Durch den neuen Wert können aber die Resultate jener Untersuchung nur wenig geändert werden.

§ 6. Was die gesamte Helligkeit der Korona anbetrifft, so ist sie etwa 800 000 mal geringer als diejenige der Sonne [7]). Die Solarkonstante

---

[1]) Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, 5. Aufl., Berlin 1923, S. 797.

[2]) ZS. f. Phys. **14**, 315, 1923.

[3]) Ebenda **25**, 79, 1924.

[4]) Astrophys. Journ. **43**, 198, 1916.

[5]) Annals Astrophys. Obs. Smithson. Instit. IV, S. 192. Washington 1922.

[6]) Ich habe dabei für beide Zahlen das gleiche „Gewicht" angenommen; man könnte freilich denken, daß die neuere Zahl ein etwas größeres Gewicht beanspruchen müßte, aber dafür entspricht sie einer etwas kürzeren Zeitepoche.

[7]) Report of the Committee on Eclipses (32. meeting of the Amer. Astr. Soc.), Popular Astronomy **32**, 458, 1924.

hatten wir gleich 1,9395 cal . min^{-1} . cm^{-2} angenommen. Dann wird die Erde von der Korona

$$\frac{1{,}9395}{800\,000}\,\text{cal} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} = \frac{1{,}9395 \cdot 4{,}1863 \cdot 10^7}{60 \cdot 800\,000}\,\text{Erg} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$$

erhalten, wenn man die ausgestrahlten Energiemengen proportional den entsprechenden Helligkeiten annimmt. Die ganze Energiemenge, welche die Korona in den Weltenraum sendet, ist dann

$$\frac{4\pi D^2 \cdot 1{,}9395 \cdot 4{,}1863 \cdot 10^7}{60 \cdot 800\,000}\,\text{Erg} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Diese ausgestrahlte Energie muß von der Sonne (deren Oberfläche $= 4\pi r_0^2\,\text{cm}^2$ ist) ersetzt werden. Somit erhält die Korona von jedem Quadratzentimeter Sonnenoberfläche

$$\frac{4\pi D^2 \cdot 1{,}9395 \cdot 4{,}1863 \cdot 10^7}{4\pi r_0^2 \cdot 60 \cdot 800\,000} = 78\,149\ \text{Erg (abgerundet).}$$

Diese Zahl ist jedoch zu klein. Wir haben ja nicht in Betracht gezogen, daß bei der Sonnenfinsternis ein Teil der Korona von der Mondscheibe verdeckt ist; sonst würde die Korona mehr Energie der Erde zusenden. Dann muß noch beachtet werden, daß die Korona nicht nur in den Weltenraum ihre Energie ausstrahlt, sondern teilweise auch zurück auf die Sonne. Man kann also annehmen, daß die Korona zur Deckung ihres Energieverlustes mehr als 78 149 Erg von jedem Quadratzentimeter Sonnenoberfläche in der Sekunde beziehen muß. Trotzdem wollen wir mit der Möglichkeit rechnen, daß vielleicht diese Zahl doch noch zu groß ist; vorsichtshalber wollen wir uns daher nur mit der Annahme begnügen, daß die erwähnte Zahl größer als $5 \cdot 10^4$ Erg ist.

Das Gesagte kann nicht bloß auf die ganze Korona bezogen werden, sondern auch auf jenen Teil, welcher innerhalb der Entfernung eines Sonnenradius von der Photosphäre liegt. Der weitaus größte Teil des Koronalichts stammt ja von dort. Was weiter als ein Sonnenradius von der Photosphäre sich befindet, das trägt nur sehr wenig zur Gesamthelligkeit der Korona bei.

Wir können also behaupten, daß jener Teil der Korona, welcher weniger als einen Sonnenradius von der Photosphäre entfernt ist, zur Deckung seines Energieverlusts von jedem Quadratzentimeter Sonnenoberfläche mehr als $5 \cdot 10^4$ Erg in der Sekunde beziehen muß.

§ 7. Vorläufig soll angenommen werden, daß in der Korona die Gravitationswirkung der Sonne durch den Strahlungsdruck zum großen Teil aufgehoben ist (jedenfalls mehr als um 50 Proz.).

Ein Lichtstrahl, welcher beim Passieren eines Körpers weder absorbiert wird noch seine Richtung ändert, kann auf den Körper keinen Druck ausüben.

Mag die ganze Photosphäre in der Sekunde A Erg ausstrahlen; davon mag αA Erg von der Korona teilweise durch „wahre" Absorption, teilweise durch diffuse Streuung entnommen werden. Es ist klar, daß von der ganzen Photosphärenstrahlung nur diese αA Erg für den Strahlungsdruck in Betracht kommen. Würde dabei jeder Strahl die Photosphäre genau in der Richtung des verlängerten Sonnenradius verlassen, so müßte der gesamte Strahlungsdruck (in der Richtung vom Sonnenzentrum) gleich $\frac{\alpha A}{3 \cdot 10^{10}}$ Dyn sein. In Wirklichkeit ist er jedoch kleiner.

Mag die Masse jenes Teiles der Korona, welcher innerhalb der Entfernung eines Sonnenradius von der Photosphäre liegt, gleich μ Gramm sein. Nicht alle Teile dieser Masse werden gleich stark von der Sonne angezogen: am schwächsten die weitesten, d. h. die $2 r_0$ vom Sonnenzentrum entfernten. Wäre die ganze Masse μ so weit entfernt, so würde sie von der Sonne mit einer Kraft von $G \mu M / 4 r_0^2$ Dyn angezogen werden; in Wirklichkeit jedoch ist diese Kraft größer.

Somit wirkt auf unsere μ Gramm Koronamaterie in der Richtung zum Sonnenzentrum die Gravitationskraft, welche größer als $G \mu M / 4 r_0^2$ ist; in der Richtung vom Sonnenzentrum wirkt der Strahlungsdruck, welcher weniger als $\alpha A / 3 \cdot 10^{10}$ Dyn beträgt. Sollten über 50 Proz. der Gravitationskraft durch den Strahlungsdruck aufgehoben werden, so muß letzterer größer als $G \mu M / 2 \cdot 4 r_0^2$ oder $G \mu M / 8 r_0^2$ Dyn sein; $\alpha A / 3 \cdot 10^{10}$ muß erst recht größer sein. Man kann also schreiben:

$$\frac{G \mu M}{8 r_0^2} < \frac{\alpha A}{3 \cdot 10^{10}}. \qquad (1)$$

Von der ganzen Sonnenoberfläche gehen A Erg . sec^{-1} aus, und davon entnimmt die Korona αA. Mag außerdem die Sonnenoberfläche noch B Erg . sec^{-1} in irgendwelchen anderen Energieformen verlieren (z. B. durch Aussendung von Kathodenstrahlen); davon mag die Korona βB entnehmen. Schließlich mag die Korona noch C Erg . sec^{-1} Energie erhalten, welche nicht vom Sonnenkörper stammt (z. B. durch radioaktive Prozesse in der Koronamaterie selbst)

Mag jetzt von der Korona K Erg . sec^{-1} in Form gewöhnlicher strahlender Energie ausgehen und N Erg . sec^{-1} in irgendwelchen anderen Energieformen. Im Falle des Gleichgewichts muß

$$\alpha A + \beta B + C = K + N \tag{2}$$

sein. Die Energie N ist ganz hypothetisch, weil sie noch von niemandem beobachtet worden ist; es ist sehr möglich, daß $N = 0$ ist. Jedenfalls glaube ich, daß man wohl mit Sicherheit $N < K$ setzen kann. Dann erhalten wir aus (2):

$$\alpha A + \beta B + C < 2K. \tag{3}$$

Da natürlich $\alpha A < \alpha A + \beta B + C$ ist, so kann man statt (3) schreiben: $\alpha A < 2K$, oder

$$\alpha < \frac{2K}{A}. \tag{4}$$

Wir haben oben gesehen, daß die Korona etwa 800 000 mal weniger strahlende Energie der Erde zusendet als die Sonne. Wenn durch die Mondscheibe ein Teil der Korona nicht verdeckt wäre, so müßte letztere mehr Energie der Erde zusenden, aber wohl kaum mehr als das Vierfache. Im letzteren Falle würde das bedeuten, daß die Sonne 200 000 mal mehr strahlende Energie in den Weltenraum sendet als die Korona.

Nun sendet die Korona nicht nur in den Weltenraum ihre Energie aus, sondern teilweise auch zurück auf die Sonne. Ein dicht an der Sonnenoberfläche liegendes Raumelement der Korona strahlt auf die Sonne und in den Weltenraum gleich große Energiemengen aus. Die weiter gelegenen Raumelemente senden auf die Sonne weniger strahlende Energie als in den Weltenraum, weil für diese Elemente die Sonne unter einem kleineren Raumwinkel erscheint als der übrige Raum. Also wird auch die Korona als Ganzes der Sonne weniger strahlende Energie zusenden als dem Weltenraum, d. h. weniger als $^1/_{200\,000}$ der Photosphärenstrahlung [1]). Die Gesamtstrahlung der Korona ist aber dann kleiner als $^2/_{200\,000}$ oder 10^{-5} der Photosphärenstrahlung. Mit anderen Worten ist $K < 10^{-5} A$. Dann aber erhalten wir aus (4): $\alpha < 2 . 10^{-5} A/A$, oder

$$\alpha < 2 . 10^{-5}, \tag{5}$$

und statt (1) kann geschrieben werden: $G \mu M / 8 r_0^2 < 2 . 10^{-5} A / 3 . 10^{10}$ oder

$$\mu < \frac{16 r_0^2 A}{3 . 10^{15} . G . M}. \tag{6}$$

---

[1]) Eine solche Schlußfolgerung ist nur bei einer sehr durchsichtigen Atmosphäre zulässig, wo die Absorption keine große Rolle spielt.

Die von der Photosphäre ausgestrahlte Energiemenge ist gleich $A = 4\pi D^2 . 1{,}9395 . 4{,}1863 . 10^7/60$ Erg . sec^{-1}; wenn man diesen Ausdruck in (6) einsetzt und dann in Betracht zieht, daß $4\pi < 15$ und $1{,}9395 . 4{,}1863 < 9$ ist, so erhält man:

$$\mu < \frac{12\, r_0^2 D^2}{10^8 . G . M} . \tag{7}$$

Setzt man in (7) die in § 5 angegebenen Zahlenwerte ein, so ergibt sich: $\mu < 9{,}7392 . 10^{14}$, und erst recht:

$$\mu < 10^{15}\,\text{g}. \tag{8}$$

Wenn also durch den Strahlungsdruck über 50 Proz. der Gravitationskraft aufgewogen werden sollen, so müssen in dem von uns in Betracht gezogenen Teile der Korona weniger als 10^{15} g Materie sich befinden.

Hypothese der diffusen Lichtzerstreuung.

§ 8. Ch. Fabry erklärt das kontinuierliche Koronaspektrum durch diffuse Zerstreuung des Photosphärenlichts in den Koronagasen, also ganz ebenso wie nach der bekannten Rayleighschen Theorie das kontinuierliche Spektrum des Himmels erklärt wird.

Wenn man nun aber den Himmel mit dem Spektroskop beobachtet, so kann man die Fraunhoferschen Linien sehr scharf und deutlich sehen. Ganz anders dagegen liegt die Sache bei der Korona: „Die äußeren Teile der Korona zeigen, wenn auch nur schwach, die Fraunhoferschen Linien. . . . In tieferen Schichten verschwinden sie aber mehr und mehr, und die eigentliche innere Korona sendet nur kontinuierliches Licht wie ein glühender Körper aus“ [1]).

Die Unsichtbarkeit der Fraunhoferschen Linien glaubt Fabry durch den Dopplereffekt erklären zu können, welcher durch die außerordentlich schnelle Molekularbewegung in den Koronagasen hervorgerufen wird. Durch diesen Dopplereffekt sollen die Fraunhoferschen Linien bis zur Unsichtbarkeit verbreitert werden. Fabry meint, daß für einen solchen Dopplereffekt eine Temperatur von 3000° genüge, wobei das entsprechende Koronagas etwas leichter als Wasserstoff sein müsse [2]).

Einen schwerwiegenden Einwand gegen Fabrys Theorie macht S. A. Mitchell: „. . . it is difficult to see why the light of the corona,

[1]) Newcomb-Engelmann, Populäre Astronomie, 7. Auflage, S. 309, Leipzig 1922.

[2]) Observatory, Nr. 526, S. 211—214, 1918.

if caused by molecular scattering, is white in color and not blue like the sky" [1]). Noch früher hat E. Pringsheim ebenfalls die Meinung geäußert, daß die weiße Farbe der Korona nicht durch molekulare Lichtzerstreuung zu erklären sei [2]).

In einem anderen Artikel gibt Fabry zu, daß ein von einem Gase diffus zerstreutes Licht relativ reich an blauen Strahlen sein müßte; jedoch glaubt er, daß man bei sehr schwachem Lichte die Farben nicht mehr unterscheiden kann [3]).

Wenn Fabry auf diese Weise zu erklären gedenkt, warum uns die Korona nicht blau erscheint, so muß ich einer solchen Erklärung widersprechen. Es ist ja wahr, daß äußerst schwaches Licht, welches sich an der Grenze der Wahrnehmbarkeit befindet, keine Farbenunterschiede zeigt und „grau" erscheint. Aber die Korona befindet sich doch gar nicht an der Grenze der Wahrnehmbarkeit, wenigstens nicht die innere Korona, welche bei jeder Sonnenfinsternis sehr gut und klar zu sehen ist! Nach L. Becker z. B. war während der Sonnenfinsternis vom 30. August 1905 die Flächenhelligkeit der Korona in 0,122 Sonnendurchmessern Entfernung (also in etwa 3′ 54″) vom Sonnenrande gleich der Flächenhelligkeit des Vollmonds in der Grimaldi-Region [4]). Es kann also gar keine Rede davon sein, daß die innere Korona in Wirklichkeit blau sei und nur dank ihrer geringen Helligkeit dem Auge weiß erscheine.

§ 9. Auch Fabrys Erklärung der Abwesenheit von Fraunhoferschen Linien in der inneren Korona will mir nicht einleuchten. Die Fraunhoferschen Linien sind ja schon an und für sich durch den Dopplereffekt (und auch noch durch andere Ursachen) verbreitert. So z. B. entstehen die bekannten Linien H_α, H_β und H_γ durch Absorption des Photosphärenlichts durch atomaren (d. h. dissoziierten) Wasserstoff der Chromosphäre und der umkehrenden Schicht; die Temperatur dürfte dort etwa 5000° betragen, und die Wasserstoffatome befinden sich daher in lebhafter Molekularbewegung, was den Dopplereffekt und dadurch die Verbreiterung der Fraunhoferschen Linien hervorrufen muß. Wenn nun das Photosphärenlicht nachher noch in den Koronagasen diffus zerstreut wird, so muß die Breite der Fraunhoferschen Linien wachsen, was durch die Molekularbewegung der Koronagase hervorgerufen wird. Da aber nach Fabry die Temperatur der Koronagase 3000° ist und das

[1]) Eclipses of the Sun, S. 356.
[2]) Vorlesungen über die Physik der Sonne, S. 316.
[3]) Annuaire du Bureau des longitudes pour l'an 1924, S. 557.
[4]) Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) 207, 336, 1908.

entsprechende Gas nur etwas leichter als Wasserstoff („a little lighter than hydrogen"), so wird der entsprechende Dopplereffekt wohl nicht größer sein als derjenige, der durch den zwar etwas schwereren, dafür aber heißeren Wasserstoff der Chromosphäre und der umkehrenden Schicht hervorgerufen wird. Die Breite der erwähnten Spektrallinien wird sich wohl kaum verdoppeln.

Wenn wir nun z. B. das vom Monde reflektierte Sonnenlicht spektroskopisch beobachten, so sehen wir die Wasserstofflinien scharf und deutlich; es scheint mir ganz unglaublich, daß eine bloße Verdopplung ihrer Breite genügen sollte, diese Linien in der inneren Korona total unsichtbar zu machen!

Auch die Existenz eines Gases, welches etwas leichter als Wasserstoff sein soll, ist nach dem jetzigen Stande der Wissenschaft wohl kaum anzunehmen: für ein solches Gas ist kein Platz im periodischen System der Elemente vorhanden (wenn man reines „Elektronengas" und reines „Protonengas" nicht in Betracht zieht). Das leichteste Gas nächst dem Wasserstoff ist das Isohelium, dessen Atomgewicht nach M. C. Neuburger gleich 3,0011 ist [1]). Somit ist das Isoheliumatom etwa dreimal schwerer als das Wasserstoffatom und etwa 1,5 mal schwerer als das Wasserstoffmolekül H_2. Alle übrigen Elemente des periodischen Systems haben noch schwerere Atome.

§ 10. Jetzt soll noch gezeigt werden, daß, wenn in der Korona auch nur die Hälfte der Gravitationskraft durch den Strahlungsdruck aufgehoben ist, das diffus zerstreute Licht unmöglich einen merklichen Teil der gesamten Koronastrahlung ausmachen kann.

Fabry sagt: „... imaginons une grosse bulle d'air atmosphérique, ayant un volume de 16 m^3 ... recevant le rayonnement du Soleil à la distance où cet astre se trouve de la Terre. Pour un observateur regardant cette masse d'air, dans une direction perpendiculaire à celle des rayons solaires, elle apparaîtra ... ayant une intensité égale à une bougie" [2]).

Für das Gewicht eines Liters Luft unter normalen Bedingungen werden in den „Physik.-chem. Tabellen" (S. 270) vier Zahlen angegeben; wir nehmen den Mittelwert von ihnen: 1,2928 g. Da dies Gewicht sich auf die Erdoberfläche bezieht, so wird die Masse eines Liters Luft auch 1,2928 g betragen. Die Masse von 16 m^3 = 16000 Liter ist

[1]) Phys. ZS. **23**, 146, 1922.

[2]) Annuaire du Bureau des longitudes pour l'an 1924, S. 575 f.

$1{,}2928 \cdot 16\,000 = 20\,684{,}8$ g, und, wie gesagt, ist das von dieser Masse zerstreute Sonnenlicht äquivalent einer Kerze.

Wäre diese Gasmasse näher zur Sonne, so würde sie von letzterer stärker bestrahlt werden und dementsprechend auch mehr Licht zerstreuen. Dicht an der Sonnenoberfläche wird die Beleuchtung das 46 000fache der anfänglichen betragen [1]). Daraus kann man schließen, daß 20 684,8-g Luft selbst in dem innersten Teile der Korona sicherlich weniger als 50 000 Kerzen geben würden.

Es ist schon erwähnt worden, daß der weitaus größte Teil des Koronalichts aus dem Gebiete stammt, welches weniger als einen Sonnenradius von der Photosphäre entfernt ist. Nach § 7 muß die Masse in diesem Gebiet weniger als 10^{15} g sein. Da 20 684,8 g weniger als 50 000 Kerzen geben, so werden 10^{15} g weniger als $10^{15} \cdot 50\,000/20\,684{,}8$ Kerzen liefern.

Wäre die Korona 145 Millionen Kilometer oder $145 \cdot 10^{11}$ m von der Erde entfernt, so würde das Koronalicht auf Erden eine Helligkeit von weniger als

$$\frac{10^{15} \cdot 50\,000}{20\,684{,}8 \cdot (1{,}45 \cdot 10^{11})^2} = 1{,}1497 \cdot 10^{-7} \text{ Meterkerzen}$$

verursachen. Da aber bei einer Sonnenfinsternis nur ein Teil der Korona zu sehen ist, und da letztere etwas weiter als 145 Millionen Kilometer von der Erde entfernt ist, so müßte die Beleuchtung auf Erden noch schwächer sein.

Während der Sonnenfinsternis vom 21. Sept. 1922 hat G. H. Briggs eine Reihe von Messungen der von der Korona verursachten Helligkeit vorgenommen. Der kleinste von den erhaltenen Werten beträgt 0,22 und, korrigiert auf die Abwesenheit der irdischen Atmosphäre: 0,61 Meterkerzen [2]). Somit ist die tatsächlich beobachtete Helligkeit über $5 \cdot 10^6$mal größer als die nach Fabrys Theorie berechnete. Dabei sei noch gesagt, daß am 21. September 1922 die Korona gar nicht besonders hell war. So haben z. B. Kunz und Stebbins bei einer früheren Sonnenfinsternis (im Jahre 1918) größere Werte erhalten, worauf Briggs selbst hinweist [3]).

Wir haben die von der Korona auf Erden verursachte Beleuchtung nach Fabrys Theorie berechnet und sie geringer als $1{,}1497 \cdot 10^{-7}$ Meterkerzen gefunden. Dabei hatten wir angenommen, daß die Korona aus Luft besteht. Untersuchen wir jetzt auf ähnliche Weise den Fall einer Korona aus molekularem Wasserstoff (H_2).

---

[1]) Annuaire du Bureau des longitudes pour l'an 1924, S. 585.
[2]) Astrophys. Journ. **60**, 280, 1924.
[3]) Ebenda, S. 281.

Nach Rayleighs Theorie ist der Koeffizient der diffusen Lichtzerstreuung gleich $32\pi^3(\mu-1)^2/3n\lambda^4$, wo λ die Wellenlänge bedeutet, n die Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter und μ den Brechungsindex [1]).

Anfänglich hatten wir 16 m³ Luft genommen; sollte letztere durch Wasserstoff unter denselben Bedingungen ersetzt werden, so bleibt die Zahl der Moleküle unverändert, also bleibt auch n in Rayleighs Formel unverändert; dagegen wird $(\mu-1)$ kleiner, weil die Luft für alle Wellenlängen einen größeren Brechungsindex hat als Wasserstoff [z. B. für $\lambda = 6560$ Å ist der Brechungsindex für Luft 1,0002914 und für Wasserstoff 1,0001387 [2])]. Somit werden unsere 16 m³ Wasserstoff weniger Licht zerstreuen als ein gleiches Volumen Luft, und die entsprechende Helligkeit wird also weniger als eine Kerze betragen.

Für das Gewicht eines Liters Wasserstoff werden in den „Physik.-chem. Tabellen" (S. 270) zwei Zahlen angegeben; wir nehmen den Mittelwert: 0,089845 g. Das ist also auch die Masse eines Liters Wasserstoff. Die Masse von 16 m³ ist $0{,}089845 \cdot 16000 = 1437{,}52$ g. Führen wir die Rechnung in der schon bekannten Weise fort, so erhalten wir für die von der Korona auf Erden verursachte Helligkeit weniger als $1{,}6543\ 10^{-6}$ Meterkerzen. Das ist etwa 14mal mehr als im Falle einer Korona aus Luft, aber immerhin noch beinahe $3{,}7 \cdot 10^5$mal weniger als die von Briggs tatsächlich beobachtete Helligkeit.

Untersuchen wir noch den Fall einer Korona aus atomarem Wasserstoff. Leider ist uns der Brechungsindex des atomaren Wasserstoffs unbekannt. Machen wir die Annahme, daß dieser Brechungsindex gleich demjenigen des molekularen Wasserstoffs ist, so erhalten wir für die Koronahelligkeit die doppelte Zahl von Meterkerzen als im Falle einer Korona aus H_2. Das ist aber noch immer sehr viel weniger als die tatsächlichen Beobachtungen zeigen. Andere Gase werden für Fabrys Theorie noch ungünstigere Resultate ergeben als Wasserstoff.

§ 11. Vielleicht wird man einwenden, daß unsere Berechnung der Koronamasse (weniger als 10^{15} g) möglicherweise auf falschen Voraussetzungen begründet sei. Darum wollen wir Fabrys Theorie noch auf eine andere Weise prüfen, wobei die Größe der Koronamasse gar nicht in Rechnung kommen wird.

Nehmen wir 16 m³ atomaren Wasserstoffs, was wahrscheinlich weniger als eine Kerze ergeben wird. Vorsichtshalber wollen wir uns aber mit der Annahme begnügen, daß diese Zahl kleiner als 10 Kerzen

[1]) Phil. Mag. (5) **47**, 379, 1899.
[2]) Physik.-chem. Tabellen S. 960 und 963.

ist. Dann wird die zerstreute strahlende Energie sicherlich weniger als 10 Watt ausmachen [man erinnere sich, daß selbst bei der im Vergleich zum Sonnenlicht (und auch wohl zum Koronalicht) sehr „unvorteilhaften“ Strahlung einer Metallfadenglühlampe nur 1 Watt pro Kerze verbraucht wird].

Ein Kubikzentimeter jeden Gases enthält unter normalen Bedingungen $27{,}075^{18}$ Moleküle[1]) (in unserem Falle sind es Wasserstoffatome); $16\,m^3 = 1{,}6 \cdot 10^7\,cm^3$ werden $27{,}075 \cdot 10^{18} \cdot 1{,}6 \cdot 10^7 = 4{,}331 \cdot 10^{26}$ enthalten. Wenn $4{,}331 \cdot 10^{26}$ Wasserstoffatome von der Sonne weniger als 10 Watt $= 10^8$ Erg. sec^{-1} erhalten, so erhält (und zerstreut) jedes Atom weniger als $10^8/4{,}331 \cdot 10^{26}$ Erg. sec^{-1}. Der Strahlungsdruck, den jedes Atom erfährt, ist kleiner als

$$\frac{10^8}{4{,}331 \cdot 10^{26} \cdot 3 \cdot 10^{10}} = 7{,}6965 \cdot 10^{-30}\,\text{Dyn.}$$

In derselben Entfernung von der Sonne wird ein Wasserstoffatom mit der Kraft $GM \cdot 1{,}662 \cdot 10^{-24}/D^2 = 9{,}8973 \cdot 10^{-25}$ Dyn angezogen, da ja die Masse eines Wasserstoffatoms $1{,}662 \cdot 10^{-24}$ g beträgt[1]). Somit ist die Gravitationswirkung über $1{,}2 \cdot 10^5$mal größer als der Strahlungsdruck. Bei anderen Gasen wird diese Zahl noch größer sein.

Mit der Veränderung des Abstandes von der Sonne wird der Strahlungsdruck und die Anziehungskraft nach ähnlichen Gesetzen sich ändern, so daß letztere immer sehr viel größer bleiben wird als der Strahlungsdruck. Da nun für jedes Atom der Strahlungsdruck neben der Gravitationskraft gar nicht in Betracht kommen kann, so muß dasselbe auch von der ganzen Korona gesagt werden.

Sollte in der Korona trotzdem über die Hälfte der Gravitationskraft durch den Strahlungsdruck kompensiert werden, so müßte die Korona auf irgend eine andere Weise sehr viel mehr von der Photosphärenstrahlung absorbieren und emittieren als durch diffuse Lichtzerstreuung. Somit würde letztere auch in diesem Falle nur einen sehr geringen Bruchteil der gesamten Koronastrahlung ausmachen.

Hypothese der Fluoreszenzstrahlung.

§ 12. E. Wiedemann und G. C. Schmidt haben gefunden, daß, wenn man mit intensivem Licht Natrium- und Kaliumdämpfe beleuchtet, diese zu „fluoreszieren“ beginnen. Die beiden Forscher glauben auf ähnliche Weise auch das Koronalicht erklären zu können. Das Spektrum

[1]) Physik.-chem. Tabellen, S. 799.

des „Fluoreszenzlichts“ besteht aus kontinuierlichen und kannelierten Bändern und aus einzelnen Linien. Bei einem Gemisch vieler Metalldämpfe müssen sich die Bänder in ein kontinuierliches Spektrum vereinigen; die feinen Kannelierungen werden sich übereinanderlagern und verschwinden, die scharfen Linien dagegen bleiben einzeln sichtbar. Auf diese Weise glauben Wiedemann und Schmidt, das kontinuierliche Koronaspektrum mit einzelnen hellen Linien erklären zu können[1]).

Auch R. W. Wood hat eine Reihe Untersuchungen über die Fluoreszenz der Gase veröffentlicht. Das „Fluoreszenzspektrum“ schlägt er aber vor, als „Resonanzspektrum“ zu bezeichnen[2]); übrigens gebraucht er später beide Benennungen. Wood hat gefunden, daß das Fluoreszenzlicht teilweise polarisiert ist, wie auch das Koronalicht. Darum äußert er auch die Meinung, daß das Koronalicht nichts weiter als das Fluoreszenzlicht eines Gemisches von Metalldämpfen sei. Die Koroniumlinie und die anderen hellen Linien des Koronaspektrums hält Wood für Fluoreszenzlinien irgendwelcher bekannter Elemente[3]).

In einem anderen Artikel verweist Wood auf N. Lockyers Beobachtungen der Korona, wodurch die „Fluoreszenztheorie“ bestätigt werden soll. Lockyer hat nämlich im Jahre 1882 beobachtet, daß das kontinuierliche Koronaspektrum Maxima und Minima der Helligkeit aufweist, „producing an appearance of ribbed structure“. Weiter sagt Lockyer über das Koronaspektrum: „...as if all the banded spectra I had ever seen were superposed.“ Dazu bemerkt Wood, daß gerade Bandenspektra für fluoreszierende Metalldämpfe charakteristisch sind[4]).

§ 13. Was neuere Beobachtungen bei Sonnenfinsternissen anbetrifft, so will Pater A. L. Cortie am 21. August 1914 im Koronaspektrum fünf Bänder konstatiert haben[5]). Das eine Band (λ 6384,3 bis λ 6363,0) soll aus sieben Linien bestehen, die anderen aus weniger (im ganzen sind es 23 Linien). Außerdem konstatiert Pater Cortie noch sieben andere Linien, doch scheint er hinsichtlich ihrer Realität nicht ganz überzeugt zu sein („There are also probably lines about the following wave-lengths ...“).

Ich glaube aber, daß auch die Realität der fünf Bänder noch nicht als erwiesen betrachtet werden kann. W. W. Campbell und J. H. Moore halten die Realität nur solcher Koronalinien für gesichert, welche wenig-

---

[1]) Wied. Ann. **57**, 452, 1896; Astrophys. Journ. **3**, 211, 1896.
[2]) Phil. Mag. (6) **15**, 584, 1908.
[3]) Ebenda (6) **16**, 189, 1908.
[4]) Astrophys. Journ. **28**, 77, 1908.
[5]) Monthly Notic. Roy. Astron. Soc. **75**, 116 f., 1915.

stens bei zwei Beobachtungen gesehen worden sind. Diese Forscher haben eine Tabelle veröffentlicht, wo die Beobachtungen der Koronalinien vom Jahre 1893 bis 1918 zusammengestellt sind[1]). Diejenigen Koronalinien, welche nur von einem Beobachter und nur bei einer Sonnenfinsternis gesehen worden sind, fanden entweder gar keine Aufnahme in die Tabelle oder wurden mit einem Fragezeichen versehen. Die Tabelle enthält 40 Linien, davon 13 mit Fragezeichen; also nur bei 27 kann die Realität als gesichert betrachtet werden. Von irgendwelchen „Bändern" habe ich in dieser Tabelle nichts gefunden.

Die Sonnenfinsternis vom 21. August 1914 wurde in Strömsund (in Schweden) von J. Bosler und H. G. Block beobachtet. Obgleich diese Forscher erklären: „... de toutes les interprétations du spectre coronal, une des plus sérieuses est celle du professeur R. W. Wood ...", müssen sie dennoch eingestehen, daß das Aussehen des kontinuierlichen Koronaspektrums nicht zugunsten der Fluoreszenztheorie spricht: „Mais les spectres de fluorescence sont généralement cannelés: l'observation de Sir Norman Lockyer, qui vit celui de la couronne sous cet aspect en 1882, semblait mettre sur le compte d'une dispersion insuffisante l'apparence continue habituelle"[2]). Bosler und Block erwähnen dabei, daß ihr Instrument eine dreimal stärkere Dispersion besaß als dasjenige, welches Lockyer im Jahre 1882 benutzt hatte.

§ 14. Untersuchen wir noch, ob es theoretisch wahrscheinlich sei, daß im Koronaspektrum Bänder vorhanden sind, und zwar in solcher Menge, daß dadurch ein kontinuierliches Spektrum vorgetäuscht werden könnte.

„Ein Linienspektrum wird durch ein Atom, ein Bandenspektrum durch ein Molekül emittiert"[3]). Das ist die heutzutage herrschende Ansicht. Nun kann aber auch das einatomige Helium Bandenspektra aussenden; man muß daher annehmen, daß die angeregten Heliumatome zeitweise zu Molekülen zusammentreten können. Dasselbe gilt auch von den Alkalimetallen, deren Dämpfe größtenteils einatomig sind[4]). Sollten in der Korona die Bandenspektra eine dominierende Rolle spielen, so müßten die entsprechenden Gasatome eine genügende Anzahl Moleküle bilden.

Was nun den Wasserstoff anbetrifft, so sind nach M. N. Saha bei 3000° und bei 1 Atm. 46 Proz. der Moleküle zu Atomen dissoziiert; bei

---

[1]) Lick Bull. Nr. 318, S. 10 f., 1918 (eigentlich steht dort Nr. 317, was aber ein Druckfehler ist).

[2]) C. R. **159**, 769, 1914.

[3]) R. Mecke, Phys. ZS. **26**, 217, 1925.

[4]) Ebenda, S. 226 f.

0,1 Atm. 85 Proz. und bei 0,01 Atm. sogar 98,5 Proz. Bei 3500° sind schon bei 0,1 Atm. 98,5 Proz. dissoziiert [1]). Da aber der Druck in der Korona sehr viel kleiner ist als 0,01 Atm., so kann man sagen, daß dort praktisch 100 Proz. des Wasserstoffs dissoziert sein müssen.

Es sei hier noch erwähnt, daß in der Chromosphäre ebenfalls kein molekularer Wasserstoff vorhanden ist, was durch die Abwesenheit des „sekundären" Wasserstoffspektrums bewiesen wird [2]).

Von den übrigen Stoffen scheint Stickstoff am schwersten zu dissoziieren. Ernst Friedrich bezeichnet das N_2-Molekül als eins der beständigsten, die wir kennen. Sogar bei 3600° abs. soll noch keine merkliche Dissoziation eintreten [3]).

Saha erwähnt eine mir unzugängliche Untersuchung Langmuirs, wonach bei 3500° abs. und 1 Atm. weniger als 5 Proz. Stickstoff dissoziiert sind. Saha nimmt an, daß in Langmuirs Experiment 3 Proz. dissoziiert waren, und berechnet danach die Dissoziationswärme zu $1{,}50 \cdot 10^5$ g cal [4]).

Ich habe nach Sahas Formel berechnet, daß, wenn bei 3500° und 1 Atm. 3 Proz. Stickstoff dissoziiert sind, bei 0,001 Atm. schon 68,8 Proz. und bei 10^{-5} Atm. sogar 99,4 Proz. dissoziiert sein müssen.

Was den Sauerstoff anbetrifft, so soll er (nach Sahas Ansicht) schon bei 2400° abs. und 0,1 Atm. als vollständig dissoziiert betrachtet werden können [5]).

Nun ist nach H. N. Russell und J. Q. Stewart der Druck an der Basis der Chromosphäre von der Größenordnung 10^{-7} Atm. [6]); in der Korona muß der Druck natürlich noch kleiner sein. Nach Ch. E. St. John und H. D. Babcock soll der Druck in 14 000 km Höhe über der Photosphäre (also etwa an der Basis der Korona) nur 10^{-13} Atm. betragen [7]). Man müßte also erwarten, daß Stickstoff und erst recht Sauerstoff in der Korona praktisch vollständig dissoziiert wäre; die anderen Elemente wahrscheinlich ebenfalls.

Nun hat im vorigen Jahre A. Eucken eine Untersuchung veröffentlicht, wo er zu dem Schluß kommt: „Verschiedene Anzeichen ... sprechen dafür, daß die Dissoziationswärme des zweiatomigen Sauerstoffs und

[1]) Phil. Mag. (6) **40**, 485, 1920.
[2]) Ebenda, S. 484.
[3]) ZS. f. Phys. **31**, 817, 1925.
[4]) Phil. Mag. (6) **40**, 819, 1920.
[5]) Ebenda, S. 816.
[6]) Astrophys. Journ. **59**, 208, 1924.
[7]) Ebenda **60**, 39, 1924.

Stickstoffs erheblich größer ist, als man bisher anzunehmen pflegte. Dieselbe besitzt vermutlich einen Betrag von etwas mehr als 400 cal" [1]).

In der beigefügten Tabelle habe ich nach Sahas Formel den Dissoziationsgrad des Stickstoffs bei verschiedenen Temperaturen und Drucken berechnet, wobei die Dissoziationswärme gleich 450 kg cal angenommen wurde.

Nehmen wir an, daß die Koronagase 1 Proz. Stickstoff enthalten. Nach John und Babcock ist der Druck an der Basis der Korona gleich 10^{-13} Atm.; dann muß dort der Partialdruck des Stickstoffs 10^{-15} Atm. betragen. Setzt man die Temperatur an der Basis der Korona gleich 5000° abs., so werden dort nach unserer Tabelle 96,0 Proz. des vorhandenen Stickstoffs dissoziiert sein. Bei geringerem Partialdruck ist der Stickstoff noch mehr dissoziiert. Sollte aber der Partialdruck des Stickstoffs 10^{-14} Atm. betragen, so können sich dort nur 73,5 Proz. in atomarem Zustand befinden.

Unsere Tabelle zeigt, daß in den tieferen Schichten der Sonnenatmosphäre trotz ihrer höheren Temperatur der Stickstoff nur sehr wenig dissoziiert sein kann; es sei denn, daß der Stickstoff dort einen ganz außerordentlich geringen Prozentsatz ausmacht. Nach Russell und Stewart muß der Druck unterhalb der Chromosphäre, d. h. in der umkehrenden Schicht, größer als 10^{-7} Atm. sein. Sollte dort 1 Proz. Stickstoff vorhanden sein, so wird dessen Partialdruck über 10^{-9} Atm. betragen. Setzt man die Temperatur der umkehrenden Schicht gleich 5500° abs., so sind dort weniger als 3,1 Proz. des vorhandenen Stickstoffs dissoziiert, also über 96,9 Proz. befinden sich im molekularen Zustand.

Auf Grund alles Gesagten kann man schließen, daß in der Korona nur Gase von so ungeheuer großer Dissoziationswärme, wie etwa Stickstoff (wenn Eucken recht haben sollte), vielleicht noch teilweise in molekularem Zustande sich befinden. Aber dann werden sie in tieferen Schichten wohl kaum mehr dissoziiert sein als in der Korona. Man hat also jedenfalls gar keinen Grund anzunehmen, daß in der Korona die Bandenspektra (wenn sie dort überhaupt existieren) eine bedeutend größere Rolle spielen als in der Chromosphäre und in der umkehrenden Schicht.

§ 15. M. Born und J. Franck machen darauf aufmerksam, daß zwei Atome während der kurzen Zeit ihres Zusammenstoßes sich wie ein Molekül verhalten müssen. Zum Unterschied von echten Molekülen

[1]) Liebigs Ann. **400**, 121, 1924.

	6000°	5500°	5000°	4500°	4000°	3500°	3000°
10^{-7} Atm.	1,7 Proz.						
10^{-8} „	5,4 „						
10^{-9} „	17,0 „	3,1 Proz.					
10^{-10} „	47,9 „	9,8 „	1,1 Proz.				
10^{-11} „	86,5 „	29,7 „	3,4 „				
10^{-12} „	98,4 „	70,1 „	10,8 „				
10^{-13} „	99,8 „	95,2 „	32,4 „	2,5 Proz.			
10^{-14} „		99,5 „	73,5 „	8,0 „			
10^{-15} „			96,0 „	24,7 „			
10^{-16} „			99,6 „	62,8 „	3,2 Proz.		
10^{-17} „				93,1 „	9,9 „		
10^{-18} „				98,5 „	30,1 „		
10^{-19} „				99,8 „	70,7 „	1,6 Proz.	
10^{-20} „					95,3 „	5,0 „	
10^{-21} „					99,5 „	15,6 „	
10^{-22} „						44,7 „	
10^{-23} „						84,5 „	
10^{-24} „						98,1 „	2,0 Proz.

Weniger als 1 Proz. dissoziiert

Mehr als 99,9 Proz. dissoziiert

sollen letztere als „Quasimolekeln" bezeichnet werden. Die mittlere „Lebensdauer" einer solchen „Quasimolekel" ist gleich der „Stoßdauer" der Atome; ihre Größenordnung kann gleich der Zeit gesetzt werden, die ein Atom zum Durchlaufen des Atomdurchmessers d ($d =$ etwa 10^{-8} cm) gebrauchen würde [1]).

Die mittlere „Lebensdauer" eines freien Atoms wird die Zeit sein, welche zwischen zwei Zusammenstößen liegt. Wenn wir in einem Moment die Zahl der augenblicklich existierenden „Quasimolekeln" mit derjenigen der freien Atome vergleichen, so wird das Verhältnis gleich dem Verhältnis der entsprechenden „Lebensdauern" sein; und dieses wieder gleich dem Verhältnis von d zur „mittleren Weglänge" der freien Atome (zwischen zwei Zusammenstößen).

Nach der kinetischen Gastheorie ist die „mittlere Weglänge" gleich $1/\sqrt{2}\pi N d^2$, wo N die Zahl der Moleküle (in unserem Falle Atome) in einem Kubikzentimeter bedeutet. Somit verhält sich die Zahl der „Quasimolekeln" zur Zahl der freien Atome wie

$$d : \frac{1}{\sqrt{2}\pi N d^2} = \sqrt{2}\pi N d^3.$$

Bei 0° C und 1 Atm. ist die Zahl der „Quasimolekeln" + freier Atome im Kubikzentimeter gleich $27{,}075 \cdot 10^{18}$; bei 10^{-7} Atm. nur $27{,}075 \cdot 10^{11}$. Da unter solchen Verhältnissen die Zahl der „Quasimolekeln" relativ sehr klein ist, so kann sie neben der Zahl der freien Atome vernachlässigt werden. Man kann also mit genügender Genauigkeit schreiben: $N = 27{,}075 \cdot 10^{11}$. Da in der Korona der Druck sicherlich kleiner als 10^{-7} Atm. ist und die Temperatur höher als 0° C, so ist dort $N < 27{,}075 \cdot 10^{11}$. Dann ist das Verhältnis der Zahl der „Quasimolekeln" zur Zahl der freien Atome kleiner als

$$\sqrt{2}\pi \cdot 27{,}075 \cdot 10^{11} (10^{-8})^3 < 1{,}3 \cdot 10^{-11}.$$

Diese Zahl ist so klein, daß die „Quasimolekeln" offenbar nur einen sehr geringen Einfluß auf das Koronaspektrum ausüben können.

§ 16. Mit der Entfernung von der Photosphärenoberfläche nimmt die Zahl der Elemente und der Spektrallinien ab. Mitchell hat eine Tabelle von 2806 Linien (zwischen λ 6191,6 und λ 3318,16), nach seinen Beobachtungen bei der Sonnenfinsternis vom Jahre 1905, veröffentlicht [2]). Es läßt sich aus dieser Tabelle folgendes entnehmen: 885 von allen auf-

---

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 423 f., 1925.

[2]) Astrophys. Journ. **38**, 424—481, 1913.

gezählten Linien erreichen oder überschreiten 500 km (über der Photosphäre), 105 erreichen oder überschreiten 1000 km, und nur 31 erreichen oder überschreiten 5000 km.

Sollte nun durch Überlagerung und Zusammenfließen vieler Linien- oder Bandenspektra ein kontinuierliches Spektrum vorgetäuscht werden können, so müßte man das vor allem von den tieferen Schichten der Sonnenatmosphäre erwarten. Die Beobachtung zeigt aber das gerade Gegenteil: „The *predominant* spectrum of the corona is a continuous one. The emission spectrum of coronium does also appear superposed on that of the continuous spectrum, but its total radiation is comparatively feeble compared with the continuous spectrum“ [1]). In der Chromosphäre dagegen spielt bekanntlich das Linienspektrum die Hauptrolle.

Auf Grund alles Gesagten glaube ich schließen zu dürfen, daß weder Theorie noch Beobachtungen zugunsten der „Fluoreszenzhypothese“ sprechen.

Hypothese des Bombardements der Korona durch Korpuskularstrahlen radioaktiven Ursprungs.

§ 17. R. Emden rechnet mit der Möglichkeit, daß das Leuchten der Korona durch α- oder β-Teilchen hervorgerufen sein könnte, welche von der Sonne ausgeworfen werden [2]). Deslandres hält es auch für möglich, daß beim Leuchten der Sonnenatmosphäre die Korpuskularstrahlen radioaktiver Stoffe wenigstens teilweise eine Rolle spielen: „La présence de l'hélium en grande quantité fait aussi penser à une influence notable de corps radioactifs“ [3]).

Es wäre ein sehr naheliegender Gedanke, daß in den äußeren Schichten der Photosphäre der relative Gehalt an radioaktiven Stoffen etwa ebenso groß ist wie in der Erdkruste. Dabei kann man kaum annehmen, daß diese Stoffe, dank der hohen Photosphärentemperatur, rascher zerfallen sollten als auf der Erde. Nach J. Eggert ist zur Beeinflussung der radioaktiven Prozesse eine Temperatur von etwa 10^{11} Grad notwendig [4]), also eine weit höhere Temperatur, als sie selbst im Zentrum der Sonne und der Sterne anzunehmen ist.

Man könnte vielleicht meinen, daß in dieser Hinsicht Rubidium und Kalium eine Ausnahme bilden, weil diese Elemente eine sehr sonderbare

---

[1]) Mitchell, Eclipses of the Sun, S. 362.
[2]) Sitzungsber. Bayr. Akad. Wiss., math.-phys. Kl., 1920, Heft II, S. 396.
[3]) Annuaire du Bureau des longitudes pour l'an 1923, Fußnote zu S. 264.
[4]) Phys. ZS. **20**, 574, 1919.

Stellung unter den radioaktiven Elementen einzunehmen scheinen. Zur Entscheidung dieser Frage hat neuerdings Sebastian Geiger das Rubidium erst zwischen $+20^0$ und $+22^0$ C, dann zwischen -165^0 und -190^0 C untersucht. Er kommt zu dem Schluß, daß die Strahlung in beiden Fällen dieselbe ist[1]).

Wir haben also scheinbar keinen Grund anzunehmen, daß in der Photosphäre die radioaktiven Prozesse intensiver seien als in der Erdkruste.

Trotzdem muß man darauf gefaßt sein, daß auf der Sonne irgendwelche uns noch unbekannte radioaktive Prozesse vor sich gehen. Die Möglichkeit solcher Prozesse wird durch die Existenz der sogenannten „durchdringenden Höhenstrahlung" bewiesen. „Daß es sich schon qualitativ um etwas ganz Neues handelt, zeigt ja die große Härte dieser Strahlung ... Das Energiequantum $h\nu$ hat bei der durchdringenden Höhenstrahlung und ihren Erzeugungsprozeß eine in keinem bisher bekannten physikalischen Vorgang erreichte Größe"[2]).

Es ist nicht unmöglich, daß in tieferen Schichten der Sonne uns unbekannte äußerst radioaktive Elemente existieren, deren Atomgewicht höher ist als dasjenige des Urans. W. Nernst glaubt sogar, die Energiequelle der Fixsterne in solchen radioaktiven Elementen höherer Ordnungszahl (oder auch in radioaktiven Isotopen bekannter Elemente) gefunden zu haben[3]). Es ist nicht absolut unmöglich, daß diese radioaktiven Elemente β-Strahlen aussenden, deren Geschwindigkeit sich nur äußerst wenig von der Lichtgeschwindigkeit unterscheidet[4]). Vielleicht besitzen diese unbekannten β-Strahlen eine so ungeheure Durchdringlichkeit, daß sie selbst aus tieferen Schichten des Sonnenkörpers an dessen Oberfläche gelangen können, ohne zu viel an ihrer Geschwindigkeit einzubüßen, und dann in den Weltenraum fliegen.

Und in der Tat nimmt Hans Benndorf an, daß die Sonne „extreme" β-Strahlen aussendet, deren Geschwindigkeit sich nur sehr wenig von der Lichtgeschwindigkeit unterscheidet. Diese β-Strahlung soll von einer

---

[1]) Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, math.-phys. Kl., **132** [2a] 80, 1923.

[2]) A. Wigand, Phys. ZS. **25**, 459, 1924.

[3]) W. Nernst, Das Weltgebäude im Lichte der neueren Forschung, Berlin 1921, S. 57.

[4]) Von den bis jetzt bekannten β-Strahlen sind die raschesten wohl die, welche D. K. Yovanovitch und J. d'Espine beobachtet haben: die Geschwindigkeit soll etwa 0,999 der Lichtgeschwindigkeit betragen, was etwa 11 Mill. Volt entsprechen würde (C. R. **180**, 203, 1925).

gleich schnellen und gleich intensiven positiven Strahlung (z. B. von Wasserstoffkernen) begleitet sein[1]).

Sollte es nicht möglich sein, daß das Leuchten der Korona wenigstens teilweise durch solche Korpuskularstrahlen verursacht wird?

§ 18. Die Sonne strahlt in der Sekunde $4\pi D^2 . 1{,}9395 . 4{,}1863 . 10^7/60$ = etwa $3{,}8 . 10^{33}$ Erg in den Weltenraum aus. Zur Deckung dieses Verlustes muß die uns unbekannte Energiequelle der Sonne eine gleich große Wärmemenge in der Sekunde entwickeln; also 1 g Sonnenmasse entwickelt durchschnittlich

$$\frac{4\pi D^2 . 1{,}9395 . 4{,}1863 . 10^7}{60 . M} = 1{,}9 \text{ Erg} . \text{sec}^{-1} \text{ (abgerundet).}$$

Wenn ein radioaktiver Körper Korpuskularstrahlen aussendet, so wird ein Teil ihrer kinetischen Energie im Körper selbst absorbiert und in Wärme verwandelt. Mag nun die ganze Sonnenwärme ausschließlich durch solche innere Absorption erzeugt werden. Dann wird jedes Gramm Sonnenmasse in der Sekunde durchschnittlich 1,9 Erg von der kinetischen Energie der Korpuskularstrahlen absorbieren.

Es mag wohl kaum einem Zweifel unterliegen, daß die Energieerzeugung nicht gleichmäßig in der ganzen Sonnenmasse vor sich geht, sondern in tieferen Schichten relativ intensiver ist[2]). In den zentralen Teilen des Sonnenkörpers muß also jedes Gramm mehr als 1,9 Erg . sec^{-1} absorbieren. In den oberen Schichten dagegen und besonders in der Korona wird das Gramm in der Sekunde weniger als 1,9 Erg von den durchgehenden Korpuskularstrahlen erhalten.

Wenn durch den Strahlungsdruck über die Hälfte der Gravitationskraft aufgewogen werden soll, so muß die Koronamasse innerhalb eines Sonnenradius Entfernung von der Photosphäre weniger als 10^{15} g betragen (vgl. § 7). Also wird diese Masse weniger als $1{,}9 . 10^{15}$ Erg . sec^{-1} durch Korpuskularstrahlen zugeführt bekommen.

Wir haben aber gesehen, daß in Wirklichkeit der oben erwähnte Teil der Korona von jedem Quadratzentimeter Sonnenoberfläche in der Sekunde sicherlich über $5 . 10^4$ Erg erhalten muß (§ 6), also im ganzen über $4\pi r_0^2 . 5 . 10^4$ = etwa $3 . 10^{27}$ Erg . sec^{-1}. Das ist über $1{,}5 . 10^{12}$ mal mehr als jenem Koronateil durch Korpuskularstrahlen im äußersten Falle zugeführt werden kann.

---

[1]) Phys. ZS. **26**, 89, 1925.

[2]) Vgl. A. S. Eddington, ZS. f. Phys. **7**, 361, 1921.

§ 19. Nehmen wir jetzt an, daß nicht im Sonnenzentrum, sondern ganz an der Sonnenoberfläche (und vielleicht sogar teilweise in der Korona selbst) außerordentlich heftige radioaktive Prozesse vor sich gehen, viel heftiger als durchschnittlich im Sonnenkörper.

Wir haben oben gesehen, daß weniger als 10^{15} g der Koronamasse über $3 \cdot 10^{27}$ Erg.sec^{-1} erhalten müssen, also 1 g über $3 \cdot 10^{27}/10^{15} = 3 \cdot 10^{12}$ Erg.sec^{-1}.

Nach den „Physik.-chem. Tabellen“ (S. 21) entwickelt 1 g Radium mit seinen Zerfallsprodukten in der Stunde 137 oder 135 g-cal. Nehmen wir die größere Zahl, so entwickelt 1 g Radium $137 . 4{,}1863 \cdot 10^7/60$ = etwa $9{,}56 \cdot 10^7$ Erg.sec^{-1}; mehr kann das Gramm Radium von seinen Korpuskularstrahlen durch innere Absorption keinesfalls erhalten.

Wenn ein außerhalb des Radiums befindlicher Körper für Korpuskularstrahlen keine merklich größere Absorptionsfähigkeit besitzt als Radium selbst, so wird 1 g jenes Körpers weniger als $9{,}56 \cdot 10^7$ Erg.sec^{-1} absorbieren, selbst wenn jener Körper ganz nahe bei einer beliebig großen Menge Radium sich befinden sollte.

Wir haben keinen Grund anzunehmen, daß die Korona eine bedeutend größere Massenabsorptionsfähigkeit für Korpuskularstrahlen besitzt als die tieferen Schichten. Da nun 1 g Koronamasse über $3 \cdot 10^{12}$ Erg.sec^{-1} erhält, so muß die Materie in den oberen Schichten der Sonnenatmosphäre über $3 \cdot 10^{12}/9{,}56 \cdot 10^7$, also über $3 \cdot 10^4$ mal aktiver sein als reines Radium.

Eine solche außerordentlich radioaktive Schicht kann aber keine große Dicke haben. Die Sonne strahlt im ganzen etwa $3{,}8 \cdot 10^{33}$ Erg.sec^{-1} aus. Selbst wenn dieser Verlust ausschließlich durch unsere obere radioaktive Schicht gedeckt werden sollte, so kann letztere nur $3{,}8 \cdot 10^{33}/3 \cdot 10^{12}$ = etwa $1{,}3 \cdot 10^{21}$ g enthalten, keinesfalls mehr (sonst würde in der Sonne mehr Wärme erzeugt werden als die Sonne ausstrahlt). Da die Oberfläche der Sonne $4\pi r_0^2$ = etwa $6{,}07 \cdot 10^{22}$ cm^2 beträgt, so kommt auf jedes Quadratzentimeter $1{,}3 \cdot 10^{21}/6{,}07 \cdot 10^{22}$ = etwa 0,02 g. Die Masse unserer radioaktiven Substanz würde also der Masse einer nur etwa 0,2 mm dicken Wasserschicht gleich sein.

Will man aber nicht annehmen, daß sämtliche Sonnenwärme in dieser dünnen Oberschicht erzeugt wird, so müßte die äquivalente Wasserschicht noch dünner sein.

Wir haben gesehen, daß die Materie in den oberen Schichten der Sonnenatmosphäre über $3 \cdot 10^4$ mal aktiver sein muß als reines Radium. Nun befindet sich in der Sonnenatmosphäre eine große Menge von Gasen,

die wohl sicherlich nicht radioaktiv sind (Wasserstoff, Calcium, Helium u. a.). Wenn trotzdem die Sonnenatmosphäre so radioaktiv sein soll, so kann es nur durch eine kleine Beimischung einer hypothetischen außerordentlich radioaktiven Substanz verursacht werden. Sollte letztere in den oberen Schichten der Sonnenatmosphäre 1 Proz. ausmachen, so muß die Aktivität dieser Substanz über $3 \cdot 10^4 \cdot 100 = 3 \cdot 10^6$mal größer sein als diejenige des reinen Radiums. Eine so aktive Substanz kann aber nur kurzlebig sein; ihre „Halbwertzeit" wird wahrscheinlich nur einige Stunden betragen; sie muß also eine langlebige „Vatersubstanz" haben. Letztere muß natürlich in sehr viel größerer Menge vorhanden sein als ihr kurzlebiges Zerfallsprodukt.

Aber warum soll unsere hypothetische sehr radioaktive Substanz sich von ihrer „Vatersubstanz" (mit der sie bei ihrer Entstehung doch gemischt war) trennen, rasch (weil ja ihre Lebensdauer nur kurz ist) gegen die Sonnenoberfläche strömen und in der äußersten Schicht der Sonnenatmosphäre sich stark konzentrieren? — Ich glaube, daß darin eine sehr große Schwierigkeit für unsere Hypothese besteht.

§ 20. Lise Meitner sieht die Ursache der Sonnenenergie nicht im radioaktiven Zerfall der Materie, sondern im Aufbau schwererer Atome aus leichteren. Sie weist darauf hin, daß das Atomgewicht des Wasserstoffs 1,0077 ist und dasjenige des Heliums 4,00. Sollte das Heliumatom aus 4 Wasserstoffatomen sich bilden, so müßte sein Atomgewicht $4 \cdot 1{,}0077 =$ etwa 4,031 betragen und nicht 4,00. Man kann also annehmen, daß bei der Bildung des Heliumatoms die überschüssige Masse sich in Energie verwandelt[1]).

Eddington hat berechnet, daß, wenn nur 10 Proz. des gesamten Wasserstoffs auf der Sonne sich in Helium verwandeln würden, die frei gewordene Energie genügen müßte, um die gegenwärtige Sonnenstrahlung 10^9 Jahre zu unterhalten[2]).

Wenn nun die bei der Entstehung eines Heliumatoms ausgestrahlte Energie von Elektronen absorbiert werden sollte, so können sie sehr bedeutende Geschwindigkeiten erhalten. Somit kann der Aufbau schwererer Atome aus leichteren von einer sekundären β-Strahlung begleitet sein.

Sollten diese Korpuskularstrahlen das Leuchten der Korona verursachen, so muß man auch wieder annehmen, daß der Aufbauprozeß mit großer Intensität in einer ebenso dünnen Oberschicht der Sonnenatmo-

[1]) ZS. f. angew. Chem. **36**, 11, 1923.

[2]) Ich zitiere nach F. W. Aston, Isotope, autorisierte Übersetzung von Else Norst-Rubinowicz, Leipzig 1923, S. 111.

sphäre vor sich geht wie im Falle des radioaktiven Zerfalls, d. h. in einer Schicht, deren Masse gleich ist der Masse einer Wasserschicht von weniger als 0,2 mm Dicke. Eine solche Annahme ist aber höchst unwahrscheinlich, wie gleich gezeigt werden soll.

Damit ein schwereres Atom sich aus leichteren bilden kann, müssen letztere doch selbstverständlich an einem gemeinsamen Orte zusammentreffen, d. h. zusammenstoßen, oder wenigstens sehr nahe aneinanderkommen. Unter je größerem Druck sich das Gas befindet, desto kleiner wird die freie Weglänge, desto öfter stößt ein Molekül (oder ein freies Atom) mit den anderen zusammen, desto eher bekommen die freien Atome (oder Moleküle) Gelegenheit zur Bildung eines neuen schwereren Atoms (oder Moleküls). Darum müßte man auch erwarten, daß der Aufbau der Atome hauptsächlich in tieferen Schichten des Sonnenballs vor sich geht, und nicht in einer relativ dünnen Oberschicht der Sonnenatmosphäre.

Mit Hilfe eines starken elektrischen Funkens könnte man Wasserstoff bis zur Chromosphärentemperatur erhitzen, und sogar noch bedeutend darüber. (Man könnte auch mit Hilfe eines elektrischen Bogens zwischen Kohlenelektroden in komprimiertem Wasserstoff die Chromosphärentemperatur erreichen.) Der größere Druck kann die Bildung der Heliumatome nur begünstigen. Wenn schon in der Chromosphäre der Aufbau der Heliumatome eine sekundäre β-Strahlung hervorrufen soll, die über $3 \cdot 10^4$ mal intensiver ist als diejenige des reinen Radiums (vgl. § 19), so muß in unserem Experiment diese β-Strahlung noch intensiver sein. Es wäre wunderbar, wenn eine derartige Erscheinung bis jetzt ganz unbemerkt geblieben sein sollte.

§ 21. Bis jetzt hatten wir angenommen, daß in der Korona über die Hälfte der Gravitationskraft durch den Strahlungsdruck aufgewogen ist. Wenn wir diese Voraussetzung fallen lassen, so fällt auch der in den §§ 10 und 11 gemachte Einwand gegen die Hypothese der diffusen Lichtzerstreuung; aber die anderen gegen diese Hypothese gemachten Einwände (§ 8 und 9) bleiben bestehen.

Ebenso bleiben auch sämtliche gegen die Fluoreszenzhypothese gemachten Einwände bestehen.

Was die dritte der von uns untersuchten Koronatheorien anbetrifft, so wird es wiederum notwendig sein anzunehmen, daß in den oberen Schichten der radioaktive Prozeß viel intensiver vor sich geht als durchschnittlich im Sonnenkörper.

Im entgegengesetzten Falle könnte jedes Gramm Koronamaterie höchstens 1,9 Erg. $\sec^{-1}$ erhalten. Da jener Teil der Korona, welcher

innerhalb eines Sonnenradius Entfernung von der Photosphäre liegt, von jedem Quadratzentimeter Sonnenoberfläche mehr als $5 \cdot 10^4$ Erg $\cdot$ sec^{-1} erhält (§ 6), so müssen auf jedes Quadratzentimeter der Photosphäre $5 \cdot 10^4/1{,}9$ = etwa 26 300 g Koronamaterie kommen. Das ist aber eine ganz unzulässige Zahl. Das würde (da bei solcher Masse die Gravitationskraft durch den Strahlungsdruck nicht merklich beeinflußt werden kann) an der Basis der Korona einen Druck von weit über 100 Atmosphären ergeben.

Man müßte also annehmen, daß die Gravitationskraft durch irgendwelche andere Ursachen aufgewogen wird. Aber selbst dann ließe sich der Druck an der Koronabasis nicht unter einen bestimmten Minimalwert bringen.

Die ganze Masse des von uns in Betracht gezogenen Teiles der Korona muß größer als $26\,300 \cdot 4\pi r_0^2 = 1{,}5967 \cdot 10^{27}$ g sein, also jedenfalls größer als $1{,}5 \cdot 10^{27}$ g. Das Volumen des erwähnten Koronateils ist etwas kleiner[1]) als

$$\tfrac{4}{3}\pi(2r_0)^3 - \tfrac{4}{3}\pi r_0^3 = \tfrac{28}{3}\pi r_0^3 = 9{,}8467 \cdot 10^{33}\,\mathrm{cm}^3,$$

also jedenfalls kleiner als 10^{34} cm^3. Dann ist die mittlere Dichte des in Betracht gezogenen Koronateils größer als

$$1{,}5 \cdot 10^{27}/10^{34} = 1{,}5 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{g} \cdot \mathrm{cm}^{-3}.$$

Die Dichte an der Basis der Korona kann natürlich nicht kleiner sein.

Bekanntlich ist $p = \dfrac{R}{m} T \varrho$, wo R die absolute Gaskonstante, m das Molekulargewicht, T die absolute Temperatur, ϱ die Dichte und p den Druck (in Dyn $\cdot$ cm^{-2}) bedeutet. Nach dem oben Gesagten ist für die Basis der Korona $\varrho > 1{,}5 \cdot 10^{-7}$ g $\cdot$ cm^{-3}; auch ist dort sicherlich $T > 3000^0$ abs., und $m < 83{,}13$. Nach § 5 ist $R = 8{,}313 \cdot 10^7$. Somit können wir schreiben

$$p > \frac{8{,}313 \cdot 10^7}{83{,}13} \cdot 3000 \cdot 1{,}5 \cdot 10^{-7},$$

oder $p > 450$ Dyn $\cdot$ cm^{-2} oder $p > 0{,}000\,45$ Atm. Auch dieser Druck ist für die Basis der Korona ganz unzulässig groß (vgl. § 14).

Und wenn trotzdem eine solche Dichte in der Korona herrschen sollte, so würde das diffus zerstreute Sonnenlicht einen sehr viel größeren Teil des Koronalichts ausmachen als dasjenige, welches durch Korpuskularstrahlen hervorgerufen wird; das soll gleich gezeigt werden.

[1]) Denn die Basis der Korona liegt ja etwas weiter als r_0 vom Sonnenzentrum entfernt.

Nehmen wir wieder die 16 m³ Luft, deren Masse 20684,8 g beträgt. An der Sonnenoberfläche kann ein Gramm durch Korpuskularstrahlen nicht mehr als 1,9 Erg . sec^{-1} erhalten; in der Entfernung D erhalten unsere 16 m³ Luft nicht mehr als

$$\frac{r_0^2}{D^2} \cdot 20684{,}8 \cdot 1{,}9 = 0{,}85067 \text{ Erg} \cdot \text{sec}^{-1},$$

also jedenfalls weniger als 1 Erg . sec^{-1}. Selbst wenn diese Energie sich restlos in sichtbares Licht verwandeln könnte, so würde das bedeutend weniger als als 10^{-5} Kerzen ergeben. Dagegen ergibt nach Fabry das diffus zerstreute Sonnenlicht eine ganze Kerze. Somit ist das zerstreute Licht über 10^5 mal intensiver als dasjenige, welches die Korpuskularstrahlen verursachen könnte; letzteres könnte somit gar keine merkliche Rolle in der Koronastrahlung spielen.

Man müßte also annehmen, daß die radioaktiven Prozesse in den oberen Schichten der Sonne sehr viel intensiver vor sich gehen als durchschnittlich im ganzen Sonnenkörper. Das führt aber wieder zu Schwierigkeiten, von den schon früher die Rede war. Zwar sind diese Schwierigkeiten jetzt nicht mehr so groß wie früher, aber immerhin noch groß genug.

Schlußergebnis.

§ 22. Wir haben drei heutzutage populäre Koronatheorien untersucht und gefunden, daß sie wohl kaum geringere Schwierigkeiten in sich bergen als die Elektronengastheorie. Die kritische Untersuchung der übrigen modernen Theorien und die positiven Beweise zugunsten der Elektronengastheorie sollen in einem späteren Aufsatz über die Korona gegeben werden.

Dorpat, 6. Juni 1925.

Über den Stoß zwischen zwei mit konstanten Geschwindigkeiten geradlinig bewegten Körpern.

Von **Gustav Lübeck** in Guben.

(Eingegangen am 15. Juni 1925.)

Die Umwandlung von potentieller Energie in kinetische durch einen Stoß ist theoretisch möglich.

Man nimmt an, daß beim Stoß im allgemeinen ein Teil der kinetischen Energie der stoßenden Körper in potentielle Energie verwandelt wird. Daß auch umgekehrt potentielle Energie in kinetische durch einen Stoß verwandelt werden kann, soll die nachfolgende Betrachtung zeigen.

Die Massen beider Körper seien m_1 bzw. m_2, die Komponenten ihrer Geschwindigkeiten vor dem Stoß u_1, v_1, w_1 bzw. u_2, v_2, w_2, ihre Geschwindigkeitskomponenten nach dem Stoß u_1', v_1', w_1' bzw. u_2', v_2', w_2'. Wenn wir uns auf die Berechnung der beim Stoß stattfindenden Änderungen von Größe und Richtung der Geschwindigkeiten beschränken, haben wir keine Annahme über die Gestalt der beiden Körper und die Stoffverteilung in ihnen nötig. Es genügt die Anwendung des Impulssatzes, nach welchem

$$m_1 u_1 + m_2 u_2 = m_1 u_1' + m_2 u_2', \quad m_1 v_1 + m_2 v_2 = m_1 v_1' + m_2 v_2',$$
$$m_1 w_1 + m_2 w_2 = m_1 w_1' + m_2 w_2'.$$

Setzen wir

$$m_1 u_1' = \alpha(m_1 u_1 + m_2 u_2), \quad m_1 v_1' = \beta(m_1 v_1 + m_2 v_2), \quad m_1 w_1' = \gamma(m_1 w_1 + m_2 w_2),$$

so ist

$$m_2 u_2' = (1-\alpha)(m_1 u_1 + m_2 u_2), \quad m_2 v_2' = (1-\beta)(m_1 v_1 + m_2 v_2),$$
$$m_2 w_2' = (1-\gamma)(m_1 w_1 + m_2 w_2).$$

Bezeichnet man mit V_1, V_2, V_3 die Komponenten des Verlustes V an kinetischer Energie, welchen die beiden Körper durch den Stoß erleiden, so ist

$$V = V_1 + V_2 + V_3$$

und

$$\tfrac{1}{2} m_1 u_1^2 + \tfrac{1}{2} m_2 u_2^2 - \tfrac{1}{2} m_1 u_1'^2 - \tfrac{1}{2} m_2 u_2'^2 = V_1, \quad \tfrac{1}{2} m_1 v_1^2 + \tfrac{1}{2} m_2 v_2^2 - \tfrac{1}{2} m_1 v_1'^2 - \tfrac{1}{2} m_2 v_2'^2 = V_2,$$
$$\tfrac{1}{2} m_1 w_1^2 + \tfrac{1}{2} m_2 w_2^2 - \tfrac{1}{2} m_1 w_1'^2 - \tfrac{1}{2} m_2 w_2'^2 = V_3.$$

Setzt man in die erste von diesen drei Gleichungen ein:

$$u_1' = \alpha \cdot \frac{m_1 u_1 + m_2 u_2}{m_1} \quad \text{und} \quad u_2' = (1-\alpha) \cdot \frac{m_1 u_1 + m_2 u_2}{m_2},$$

so erhält man zur Bestimmung von α die Gleichung

$$\alpha^2 - 2\alpha \cdot \frac{m_1}{m_1 + m_2} + \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)(m_1 u_1 + m_2 u_2)^2} \cdot [2V_1 - m_1 u_1^2 - m_2 u_2^2] = 0,$$

also

$$\alpha = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \pm \frac{\sqrt{m_1 m_2 \cdot [m_1 m_2 (u_2 - u_1)^2 - 2(m_1 + m_2) V_1]}}{(m_1 + m_2)(m_1 u_1 + m_2 u_2)}.$$

Hieraus geht hervor, daß, wenn $V_1 > 0$,

$$V_1 \leqq \frac{m_1 m_2 (u_2 - u_1)^2}{2(m_1 + m_2)}$$

sein muß. Dies ist der Maximalwert, den V_1 erreichen kann.

Mit dem für α gefundenen Werte erhalten wir

$$u_1' = \frac{m_1 u_1 + m_2 u_2}{m_1 + m_2} \pm \frac{\sqrt{m_1 m_2 [m_1 m_2 (u_2 - u_1)^2 - 2(m_1 + m_2) V_1]}}{m_1 (m_1 + m_2)}$$

und nach dem Impulssatze

$$u_2' = \frac{m_1 u_1 + m_2 u_2}{m_1 + m_2} \mp \frac{\sqrt{m_1 m_2 [m_1 m_2 (u_2 - u_1)^2 - 2(m_1 + m_2) V_1]}}{m_2 (m_1 + m_2)}.$$

In beiden Formeln ist das obere Vorzeichen zu nehmen, wenn $u_2 > u_1$, das untere, wenn $u_2 < u_1$ ist. Denn wenn $V_1 = 0$ gesetzt und angenommen wird, daß $u_2 > u_1$ ist, so ergeben die beiden Formeln beim Gebrauch des unteren Vorzeichens $u_1' = u_1$ und $u_2' = u_2$. Nimmt man an, daß $v_1 = w_1 = v_2 = w_2 = 0$, so bedeutet dieses Resultat den unmöglichen Vorgang, daß der schnellere Körper den eingeholten langsameren durchdringt. Zu demselben Ergebnis kommt man, wenn man annimmt, daß $u_2 < u_1$ ist und die Formeln mit den oberen Vorzeichen anwendet. Daher ist die angegebene Verteilung der Vorzeichen die allein zulässige.

In gleicher Weise erhält man

$$\left.\begin{aligned} v_1' &= \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} \pm \frac{\sqrt{m_1 m_2 \cdot [m_1 m_2 (v_2 - v_1)^2 - 2(m_1 + m_2) V_2]}}{m_1 (m_1 + m_2)} \\ v_2' &= \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} \mp \frac{\sqrt{m_1 m_2 \cdot [m_1 m_2 (v_2 - v_1)^2 - 2(m_1 + m_2) V_2]}}{m_2 (m_1 + m_2)} \end{aligned}\right\}$$ mit den oberen oder unteren Vorzeichen, je nachdem $v_2 > v_1$ oder $v_2 < v_1$ ist.

$$\left.\begin{aligned} w_1' &= \frac{m_1 w_1 + m_2 w_2}{m_1 + m_2} \pm \frac{\sqrt{m_1 m_2 \cdot [m_1 m_2 (w_2 - w_1)^2 - 2(m_1 + m_2) V_3]}}{m_1 (m_1 + m_2)} \\ w_2' &= \frac{m_1 w_1 + m_2 w_2}{m_1 + m_2} \mp \frac{\sqrt{m_1 m_2 \cdot [m_1 m_2 (w_2 - w_1)^2 - 2(m_1 + m_2) V_3]}}{m_2 (m_1 + m_2)} \end{aligned}\right\}$$ mit den oberen oder unteren Vorzeichen, je nachdem $w_2 > w_1$ oder $w_2 < w_1$ ist.

Setzt man in die sechs Gleichungen die Maximalwerte von V_1, V_2 und V_3 ein, so erhält man die Gesetze des sogenannten nichtelastischen Stoßes, nämlich

$$u_1' = u_2' = \frac{m_1 u_1 + m_2 u_2}{m_1 + m_2}, \quad v_1' = v_2' = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2}, \quad w_1' = w_2' = \frac{m_1 w_1 + m_2 w_2}{m_1 + m_2}.$$

Das beim sogenannten nichtelastischen Stoß eintretende Maximum des Verlustes an kinetischer Energie ist in Übereinstimmung mit der Berechnung von Heimstedt (diese ZS. **31**, 72—75, 1925)

$$= \frac{m_1 m_2}{2} \cdot \frac{(u_2 - u_1)^2 + (v_2 - v_1)^2 + (w_2 - w_1)^2}{m_1 + m_2}.$$

Wenn dagegen in den sechs Gleichungen $V_1 = V_2 = V_3 = 0$ gesetzt wird, so erhält man, gleichviel ob $u_2 \lesseqgtr u_1$, $v_2 \lesseqgtr v_1$, $w_2 \lesseqgtr w_1$, die Gesetze des sogenannten elastischen Stoßes, nämlich

$$u_1' = 2 \cdot \frac{m_1 u_1 + m_2 u_2}{m_1 + m_2} - u_1, \; v_1' = 2 \cdot \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} - v_1, \; w_1' = 2 \cdot \frac{m_1 w_1 + m_2 w_2}{m_1 + m_2} - w_1,$$

$$u_2' = 2 \cdot \frac{m_1 u_1 + m_2 u_2}{m_1 + m_2} - u_2, \; v_2' = 2 \cdot \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} - v_2, \; w_2' = 2 \cdot \frac{m_1 w_1 + m_2 w_2}{m_1 + m_2} - w_2.$$

Wenn V_1, V_2, V_3 negativ, also $V_1 = -G_1$, $V_2 = -G_2$, $V_3 = -G_3$, wird

$$\alpha = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \pm \frac{\sqrt{m_1 m_2 [m_1 m_2 (u_2 - u_1)^2 + 2 (m_1 + m_2) G_1]}}{(m_1 + m_2)(m_1 u_1 + m_2 u_2)}.$$

Ein Maximalwert für G_1, G_2 und G_3 ergibt sich hieraus nicht. Es ist anzunehmen, daß, wenn P die in beiden Körpern enthaltene, in kinetische Energie umsetzbare potentielle Energie ist, $G = G_1 + G_2 + G_3 \leqq P$ ist. Dann ergeben sich für $u_1' \ldots w_2'$ die obigen Formeln, in denen V_1, V_2, V_3 durch $-G_1$, $-G_2$, $-G_3$ ersetzt sind. Es ist auch zulässig, für die Komponenten der kinetischen Energieänderung teils positive, teils negative Werte anzunehmen, so daß man für die Fälle $G_1 + G_2 + V_3 = 0$ und $G_1 + V_2 + V_3 = 0$ für $u_1' \ldots w_2'$ Ausdrücke erhält, welche mit denen des sogenannten elastischen Stoßes nicht übereinstimmen.

Als ein experimentelles Beispiel der Verwandlung von potentieller Energie in kinetische durch Stöße kann die hüpfende Bewegung von Holundermarkkügelchen zwischen zwei horizontalen, geriebenen Glasplatten betrachtet werden.

Anmerkung. Wenn bloß m_1, m_2, u_1, v_1, w_1, u_2, v_2, w_2 bekannt sind, so ist die Berechnung von u_1', v_1', w_1', u_2', v_2', w_2' nur in den beiden Spezialfällen des elastischen und des nichtelastischen Stoßes möglich. In allen anderen Fällen wäre noch die Kenntnis der physikalischen Eigenschaften beider Körper und einer Methode, sie in der Rechnung zu berücksichtigen, erforderlich. Diese Kenntnis ist nicht erreichbar. Als Ersatz dient die Angabe der Verluste oder Gewinne an kinetischer Energie, welche außer von den acht Zahlengrößen auch von den physikalischen Eigenschaften abhängen, so daß letztere hierdurch implicite berücksichtigt werden.

Die Reflexion des Lichtes an einem bewegten Spiegel nach der klassischen Elektrodynamik und nach der speziellen Relativitätstheorie.

Von **A. M. Titow** in Ekatherinburg.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 29. September 1924.)

§ 1. Das Reflexionsgesetz des Lichtes an einem bewegten Spiegel in der klassischen Elektrodynamik. Die Ableitung des Reflexionsgesetzes an einem bewegten Spiegel im Vakuum wurde von M. Abraham im Jahre 1904 [1]), also vor Einsteins Arbeiten über das Relativitätsprinzip, gegeben. Diese Ableitung ist dadurch bemerkenswert, daß man das Relativitätsprinzip bei der Entscheidung der Frage nicht anzuwenden braucht, denn die ganze Schlußweise stützt sich allein auf die Betrachtung eines einzigen Bezugssystems unter der Voraussetzung, daß die Grundsätze der Elektrodynamik im betrachteten Bezugssystem erfüllt sind. So kann die Abrahamsche Ableitung von den Postulaten der speziellen Relativitätstheorie wenigstens explizit als unabhängig gelten.

In der vorliegenden Arbeit wird die Reflexion des Lichtstrahles für einen allgemeineren Fall behandelt; die Bewegung des Spiegels wird mit dem Medium zusammen betrachtet, wobei die Methode der Ableitung dieselbe bleibt, wie sie von M. Abraham angewendet wurde; die Voraussetzungen bleiben dieselben [2]); wenn aber ein materielles Medium betrachtet wird, so gilt die Definition der elektromagnetischen Bewegungsgröße der Lichtstrahlen als Quotient ihrer Energie durch die Vakuumgeschwindigkeit des Lichtes nicht mehr. Man muß gewiß mit M. Abraham den Lichtwellen außer Energie auch elektromagnetische Bewegungsgröße zuschreiben, aber diese Bewegungsgröße wird auf gewöhnliche Art berechnet, als Integral des Poyntingschen Vektors — erstreckt über das Volumen der Lichtstrahlenenergie. Die Lösung der Aufgabe gründet sich auf den Zusammenhang zwischen dem Strahlungsdruck und der elektromagnetischen Bewegungsgröße. Denken wir uns eine vollkommen schwarze Ebene, die zu der Richtung der Lichtfortpflanzung senkrecht steht, so werden die Strahlen absorbiert und ihre elektromagnetische Energie wird in Wärmeenergie übergehen. Ebenso wird die elektromagnetische Bewegungsgröße vernichtet und verwandelt sich in mecha-

[1]) M. Abraham, Ann. d. Phys. **14**, 236, 1904.
[2]) M. Abraham, Theorie der Elektrizität **2**, 323, 311, 1920.

nische Bewegungsgröße. Oder, anders gesagt, die Lichtstrahlen üben auf die absorbierende Ebene einen Druck aus, und dieser Druck pro Quadratzentimeter der schwarzen Ebene, die zu der Richtung der Lichtstrahlenfortpflanzung senkrecht steht, ist gleich der elektromagnetischen Bewegungsgröße, die auf 1 qcm der Ebene pro Sekunde fällt.

Lassen wir den vollkommenen Spiegel P sich mit der Geschwindigkeit v, die in bezug auf Größe und Richtung konstant ist, im Koordinatensystem $OXYZ$ (Fig. 1) bewegen. Denken wir uns, daß der Spiegel sich in einem materiellen isotropen und für die Strahlen der gegebenen Art durchsichtigen Medium befindet, und daß dieses Medium sich mit dem Spiegel zusammen wie ein System bewegt.

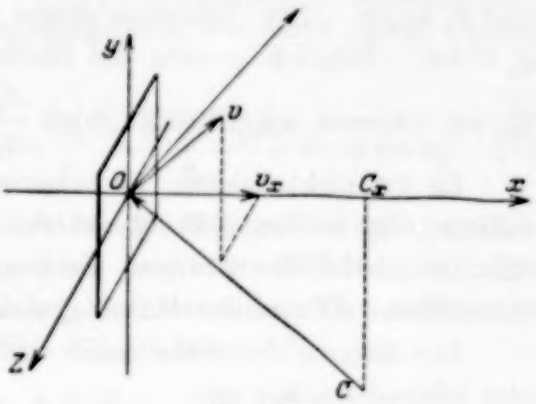


Fig. 1.

v_x, v_y, v_z seien die Projektionen der Spiegelgeschwindigkeit auf die Koordinatenachsen. Die Achse OX sei senkrecht zum Spiegel gerichtet, und es möge der Einfallsstrahl in der Ebene XOY liegen; c sei die Geschwindigkeit des Lichtstrahles im Vakuum; q_1 und q_2 seien die entsprechenden Geschwindigkeiten des einfallenden und des reflektierten Strahles; α_1 und α_2 seien die entsprechenden Einfalls- und Reflexionswinkel.

Wir wollen

$$\beta_x = \frac{v_x}{c}, \quad \beta_y = \frac{v_y}{c}, \quad \beta_z = \frac{v_z}{c} \tag{1}$$

setzen. Im weiteren werden wir folgende Eigenschaft des vollkommenen Spiegels als bekannt annehmen: der Strahlungsdruck steht immer zur Ebene des Spiegels senkrecht. Dieser Satz wurde auf Grund der Grundgleichungen der Elektrodynamik für den bewegten Spiegel von M. Abraham [1]) und für den unbewegten von M. Planck [2]) bewiesen.

Auf Grund dieser Eigenschaft des vollkommenen Spiegels muß man sich den Reflexionsvorgang folgendermaßen vorstellen: die Normalkomponenten der elektromagnetischen Bewegungsgrößen des einfallenden und des reflektierten Lichtstrahles bedingen den Strahlungsdruck, die Tangentialkomponenten dieser Bewegungsgrößen müssen einander gleich sein.

---

[1]) M. Abraham, Theorie der Elektrizität **2**, 311, 1920.

[2]) M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, S. 50, 1921.

Daraus folgt, daß der einfallende und der reflektierte Lichtstrahl mit der Normalen zum Spiegel in einer Ebene liegen.

Mögen $\mathfrak{S}_1$ und $\mathfrak{S}_2$ die Poyntingschen Vektoren des einfallenden bzw. reflektierten Lichtstrahles sein, dann werden $|\mathfrak{S}_1|$ und $|\mathfrak{S}_2|$, die im weiteren durch S_1 und S_2 bezeichnet werden, die Mengen der Lichtstrahlenenergie ausdrücken, die in der Zeiteinheit für die Zeit dt und auf die Flächeneinheit für das Flächenstück $d\sigma$ berechnet sind; $d\sigma$ ist senkrecht zu der Richtung des einfallenden bzw. reflektierten Strahles. In der Zeit dt gehen durch das Element $d\sigma$ die Energiemengen $S_1\,dt\,d\sigma$ und $S_2\,dt\,d\sigma$. Die Volumina dieser Energiemengen sind $q_1\,dt\,d\sigma$ und $q_2\,dt\,d\sigma$. Folglich werden die Dichten des einfallenden und des reflektierten Stromes ausgedrückt durch $\frac{S_1}{q_1}$ und $\frac{S_2}{q_2}$.

Es ist nicht schwer, zu bemerken, daß die Menge der Strahlungsenergie, die in der Zeit dt auf das Element df der Spiegeloberfläche fällt, gleich ist der Energie, die im elementaren Parallelepiped mit der Grundfläche df und der Höhe $(q_1 \cos\alpha_1\,dt + v_x\,dt)$ eingeschlossen ist.

Die Mengen der einfallenden und reflektierten Energie drücken sich also folgendermaßen aus:

$$\frac{S_1}{q_1}(q_1\cos\alpha_1 + v_x)\,dt\,df = S_1(\cos\alpha_1 + n_1\beta_x)\,dt\,df, \tag{2}$$

$$\frac{S_2}{q_2}(q_2\cos\alpha_2 - v_x)\,dt\,df = S_2(\cos\alpha_2 - n_2\beta_x)\,dt\,df, \tag{3}$$

wo $n_1 = \frac{c}{q_1}$ und $n_2 = \frac{c}{q_2}$ eigenartige Brechungsindizes des Mediums für eine gegebene Richtung sind.

Weiter haben wir für die Zeit dt folgende Ausdrücke für die einfallende und reflektierte Bewegungsgröße:

$$d\mathfrak{G}_1 = \frac{\mathfrak{S}_1\,dv}{c^2}, \quad d\mathfrak{G}_2 = \frac{\mathfrak{S}_2\,dv}{c^2}. \tag{4}$$

Die absolute Größe des Poyntingschen Vektors wird für verschiedene Punkte des Mediums infolge der Absorption der Strahlungsenergie verschieden sein; indessen wird bei der Berechnung von $d\mathfrak{G}_1$ und $d\mathfrak{G}_2$ der Einfluß der Absorption als Größe zweiter Ordnung sich ergeben, denn die Veränderung in der Intensität des einfallenden und des reflektierten Lichtstrahles (infolge von Absorption) wird bei der Bewegung des Spiegels um die unendlich kleine Strecke für die Zeit dt eine unendlich kleine Größe erster Ordnung sein. Analoge Betrachtungen müssen bei

jeder Veränderung in der Intensität des Stromes zutreffen, wenn nur diese Veränderung stetig ist. Deshalb erhält man für $|d\mathfrak{G}_1|$ und $|d\mathfrak{G}_2|$ die Ausdrücke:

$$|d\mathfrak{G}_1| = \frac{S_1(q_1\cos\alpha_1 + v_x)\,dt\,df}{c^2} = \frac{S_1}{c}\frac{\cos\alpha_1 + n_1\beta_x}{n_1}\,dt\,df, \quad (5)$$

$$|d\mathfrak{G}_2| = \frac{S_2(q_2\cos\alpha_2 - v_x)\,dt\,df}{c^2} = \frac{S_2}{c}\frac{\cos\alpha_2 - n_2\beta_x}{n_2}\,dt\,df. \quad (6)$$

Da die Kraft, welche der Strahlungsdruck ausübt, senkrecht auf der Spiegeloberfläche steht, so müssen die Tangentialkomponenten der einfallenden und reflektierten Bewegungsgrößen, wie schon gesagt wurde, einander gleich sein.

$$\frac{S_1}{c}\frac{\cos\alpha_1 + n_1\beta_x}{n_1}\,dt\,df\sin\alpha_1 = \frac{S_2}{c}\frac{\cos\alpha_2 - n_2\beta_x}{n_2}\,dt\,df\sin\alpha_2. \quad (7)$$

Die Normalkomponenten der elektromagnetischen Bewegungsgrößen sind dem Zeichen nach entgegengesetzt, und ihre Differenz, die der Summe der absoluten Beträge gleich ist, bestimmt die Größe des Impulses des Strahlungsdruckes $P\,df\,dt$ auf das Flächenstück df:

$$\left.\begin{aligned} P\,df\,dt = {} & \frac{S_1}{c}\frac{\cos\alpha_1 + n_1\beta_x}{n_1}\cos\alpha_1\,df\,dt \\ & + \frac{S_2}{c}\frac{\cos\alpha_2 - n_2\beta_x}{n_2}\cos\alpha_2\,df\,dt. \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Nach dem Gesetz der Erhaltung der Energie muß die Arbeit, welche vom Spiegel in der Zeit dt gegen den Strahlungsdruck $P\,df$ geleistet wird, dem Überschuß der reflektierten Energie über die einfallende gleich sein:

$$P\,df.v_x\,dt = S_2(\cos\alpha_2 - n_2\beta_x)\,dt\,df - S_1(\cos\alpha_1 + n_1\beta_x)\,dt\,df. \quad (9)$$

Setzt man aus (8) $P\,df$ ein, so erhält man nach einer Umformung

$$\left.\begin{aligned} & S_1(\cos\alpha_1 + n_1\beta_x)\left(1 + \frac{\beta_x\cos\alpha_1}{n_1}\right) \\ & = S_2(\cos\alpha_2 - n_2\beta_x)\left(1 - \frac{\beta_x\cos\alpha_2}{n_2}\right), \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

und nach Division durch (7) findet man das Reflexionsgesetz des Lichtes für den mit dem Medium zusammen bewegten Spiegel in folgender Form:

$$\frac{n_1 + \beta_x\cos\alpha_1}{\sin\alpha_1} = \frac{n_2 - \beta_x\cos\alpha_2}{\sin\alpha_2}. \quad (11)$$

Im Falle $q_1 = q_2 = c$ haben wir eine der Formen des Reflexionsgesetzes, die von M. Abraham [1]) gegeben wurde für den Fall, daß der Spiegel sich im Vakuum bewegt.

§ 2. Das Reflexionsgesetz am bewegten Spiegel in der speziellen Relativitätstheorie.

Da wir das Reflexionsgesetz des Lichtes an einem Spiegel kennen, der mit dem Beobachter zusammen in einem gewissen Koordinatensystem ruht, so ist es ganz natürlich, mit Hilfe der Lorentztransformation das Reflexionsgesetz für einen solchen Fall zu erhalten, daß der Spiegel sich in bezug auf den Beobachter bewegt, und das Resultat mit den Formeln, die M. Abraham gegeben hat, zu vergleichen; indessen soweit mir die mir bekannte Literatur zu urteilen erlaubt, wurde eine solche Vergleichung nicht ausgeführt und die Formeln, die von M. Abraham gegeben sind, wurden in der Relativitätstheorie nicht angeführt. Das Buch von M. Laue „Die Relativitätstheorie", das bekanntlich eines der vollständigsten Werke auf diesem Gebiet ist, enthält eine Ableitung des Reflexionsgesetzes [2]). Aber M. Laue hat das Reflexionsgesetz des bewegten Spiegels in einer anderen Form erhalten wie M. Abraham:

$$\frac{\operatorname{tg}\frac{\alpha_1}{2}}{\operatorname{tg}\frac{\alpha_2}{2}} = \frac{c + v_x}{c - v_x}. \tag{12}$$

Wenn wir aber das Relativitätsprinzip und die Lorentztransformation in Betracht ziehen, so erhalten wir das Reflexionsgesetz in einer der Formen M. Abrahams. Es ist auch leicht eine dieser Formen aus den Berechnungen von M. Laue abzuleiten, und es ist wohl nur einem Zufall zuzuschreiben, daß diese Möglichkeit von M. Laue nicht angegeben wird.

In der vorliegenden Arbeit wird das Reflexionsgesetz für den bewegten Spiegel auf Grund der Relativitätstheorie abgeleitet, wobei wir, um das Resultat zu erhalten, sogar die Gleichung der ebenen elektromagnetischen Welle nicht anzuwenden brauchen, d. h. wir betrachten die Erscheinung in ihrem Wesen nicht. Die Ableitung beruht auf der formalen Grundlage der vektoriellen Geschwindigkeitszerlegung des einfallenden und des reflektierten Strahles und der Anwendung des Einsteinschen Additionstheorems der Geschwindigkeiten beim Übergang von einem Bezugssystem zu einem anderen. Die Ableitung führt zu den

[1]) M. Abraham, Ann. d. Phys. **14**, 251, 1904.
[2]) M. Laue, Die Relativitätstheorie **1**, 124, 1921.

Formen, die von M. Abraham angegeben wurden. In einer früheren Arbeit[1]) wurde der Spezialfall betrachtet, daß die Normale zum Spiegel, der einfallende Strahl und die Geschwindigkeit des Spiegels sich in einer Ebene befinden, und die Ableitung konnte dabei nur mit Hilfe der Kontraktionshypothese von Lorentz gewonnen werden.

In dieser Arbeit wird der allgemeine Fall betrachtet: der Fall einer beliebigen Anordnung des Spiegels, des Lichtstrahles und der Geschwindigkeit der Spiegelbewegung. Die hier gegebene Ableitung hat einen gewissen Vorzug vor der zitierten Ableitung M. Laues, denn hier wird keine Voraussetzung gemacht, daß die gleichzeitige Existenz der Normal- und Tangentialkomponenten der Geschwindigkeiten des Spiegels das Reflexionsgesetz nicht ändert, was a priori nicht ganz klar ist — außerdem wird die Erscheinung allgemeiner betrachtet: es wird nämlich die Bewegung des Spiegels mit dem Medium zusammen betrachtet. Im Falle $n^0 = 1$ haben wir die Bewegung im Vakuum.

Möge in einem gewissen Bezugssystem $OXYZ$ der Spiegel P sich mit konstanter Geschwindigkeit v bewegen (Fig. 2 und 3). Für unsere allgemeine Betrachtung wollen wir annehmen, daß der Spiegel sich in einem materiellen, isotropen und durchsichtigen Medium befindet, und daß dieses Medium sich als ein System mit dem Spiegel zusammen bewegt. ON ist die positive Richtung der Normale zum Spiegel. Wir wählen die Achsen OX und OY so, daß OX mit der Richtung der Geschwindigkeit v zusammenfällt, und OY mit der Normale und der Achse OX in einer Ebene liegt, was immer leicht zu erreichen ist. Merken wir noch an, daß wir das Koordinatensystem so orientieren können (indem wir es um die Achse OX drehen), daß die positive Richtung der Normale in dem ersten oder zweiten Quadranten der Ebene XOY liegt. Wir führen die Bezeichnungen ein: $\gamma = \sphericalangle XON$, $OA = q$; q ist die Geschwindigkeit der Fortpflanzung des elementaren zylindrischen Strahlenbündels „des Lichtstrahles“ in dem bewegten Medium (eine Größe, die von der Richtung abhängt). Dabei muß man noch bemerken, daß die Größe des elementaren Lichtstrahlenbündels im bewegten Medium, wie die Relativitätstheorie zeigt, mit der Richtung der Normalen zu der ebenen Lichtstrahlenwelle, aus welcher das gegebene Bündel ausgeschnitten ist[2]), nicht zusammenfällt, d. h. man darf vom Lichtstrahl im Sinne einer Normalen zu der ebenen Lichtwelle nicht sprechen.

[1]) A. M. Titoff, Ann. de l'Université de l'Oural **2**, 1921.
[2]) M. Laue, Die Relativitätstheorie **1**, 84, 1921.

α_1 ist der Einfallswinkel, α_2 ist der Reflexionswinkel, $AB = q_z$, $BC = q_y$, $OC = q_x$, $OD = q_n$, $OE = q_t$ sind die Projektionen der Geschwindigkeit der einfallenden und der reflektierten Strahlen auf die Achsen OZ, OY, OX, die Normale und die Ebene des Spiegels. $OF = q_\sigma$ ist die Projektion des einfallenden bzw. reflektierten Strahles auf die Schnittgerade der Spiegelebene und der Ebene XOY; ξ ist der Winkel zwischen den Richtungen q_t und q_σ. In den Fällen, wenn es sich um den einfallenden Strahl handelt, werden wir allen oben erwähnten

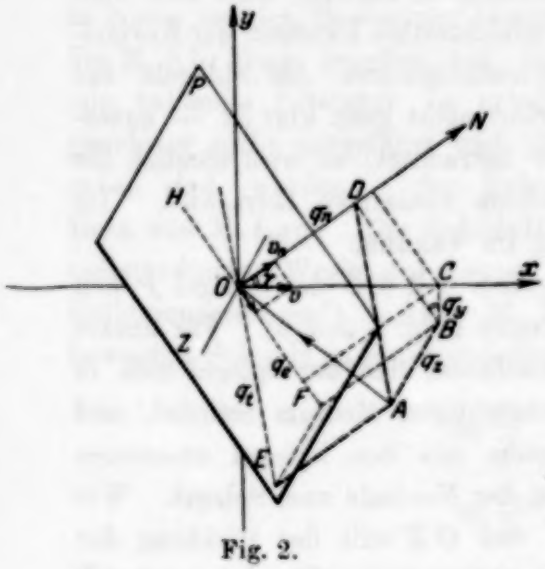


Fig. 2.

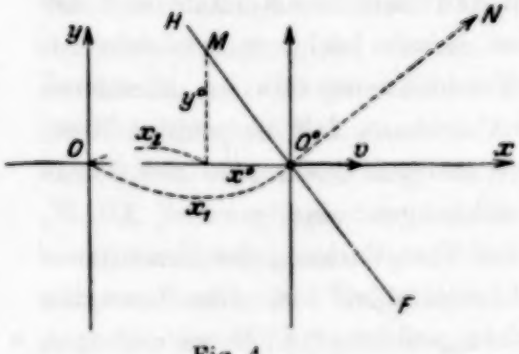


Fig. 4.

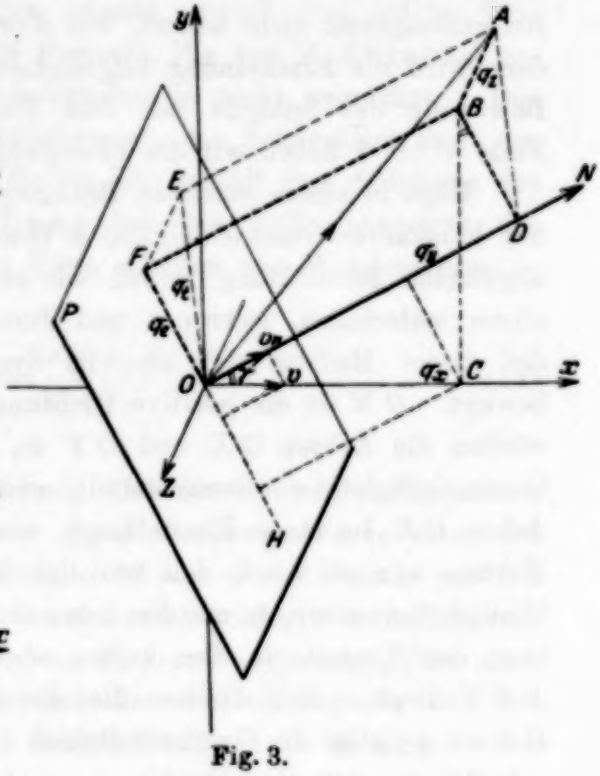


Fig. 3.

Größen den Index 1 geben, handelt es sich um den reflektierten Strahl, den Index 2; so sind q_1, q_{1x}, q_{1y}, q_{1z}, q_{1n}, q_{1t}, $q_{1\sigma}$, α_1, ξ_1 die Geschwindigkeit des Lichtes, ihre Projektionen und Winkel, die sich auf den einfallenden Strahl beziehen; q_2, q_{2x}, ... beziehen sich analog auf den reflektierten Strahl. Wir wollen die Projektion der Spiegelgeschwindigkeit auf die Normale ON mit v_n bezeichnen und durch v_t die Projektion auf die Spiegelebene. Um der Anschaulichkeit nicht zu schaden,

ist die Figur in zwei Teile geteilt: Fig. 2 bezieht sich auf den einfallenden Strahl, Fig. 3 auf den reflektierten. Wir wollen die Projektionen der Lichtstrahlengeschwindigkeiten und des Spiegels auf die Koordinatenachsen und auf die Normale als positiv annehmen, wenn die Richtungen der Projektionen mit den Richtungen der Achsen und der Normalen zusammenfallen, sonst sollen sie negativ gerechnet werden.

Indem wir die gebrochene Linie BCO auf den Fig. 2 und 3 auf die Normale und auf die Ebene des Spiegels projezieren und die Vorzeichen in Betracht ziehen, finden wir:

$$\left.\begin{aligned} q_n &= q_x \cos\gamma + q_y \sin\gamma, \\ |q_s| &= \pm(-q_x \sin\gamma + q_y \cos\gamma). \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Es ist nicht schwer, sich zu überzeugen, daß die angegebenen Beziehungen wie für den einfallenden so auch für den reflektierten Strahl bei beliebiger Orientierung des Strahles in bezug auf den Spiegel und die Achsen gelten. Wir bemerken noch, daß man in der zweiten Gleichung (13) die Vorzeichen entweder gleichzeitig positiv oder gleichzeitig negativ wie für den einfallenden, so auch für den reflektierten Strahl nehmen muß (das Zeichen Minus entspricht dem Rückweg der Lichtstrahlen in unserer Figur).

Jetzt wollen wir uns vorstellen, daß dieselben einfallenden und reflektierten Strahlen in einem anderen Koordinatensystem betrachtet werden, das mit dem Spiegel zusammen ruht und in allgemein gebräuchlicher Weise orientiert ist (die Achse O^0X^0 fällt mit der Achse OX zusammen; die Achsen O^0Y^0 und O^0Z^0 sind entsprechend den Achsen OY und OZ parallel). Die Größen, die den einfallenden oder den reflektierten Strahl in diesem System bestimmen, werden wir mit denselben Buchstaben bezeichnen wie früher, aber noch mit dem Index Null versehen.

Dann findet man analog den Gleichungen (13) die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} q_n^0 &= q_x^0 \cos\gamma^0 + q_y^0 \sin\gamma^0, \\ |q_s^0| &= \pm(-q_x^0 \sin\gamma^0 + q_y^0 \cos\gamma^0). \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Wir wollen nun die Abhängigkeit zwischen den trigonometrischen Funktionen der Winkel γ und γ^0 aufsuchen.

Wir betrachten die Bewegung einer materiellen Geraden FH mit konstanter Geschwindigkeit v im Koordinatensystem OXY (Fig. 4). Wir nehmen an, daß in dem Koordinatensystem $O^0X^0Y^0$, in welchem diese Gerade ruht, ihre Gleichung ist:

$$y^0 = \operatorname{tg}\varepsilon^0 . x^0. \tag{15}$$

Wir wenden die Lorentztransformation

$$x^0 = \frac{x - vt}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad y^0 = y$$

auf die Koordinaten der Punkte O^0 und M dieser Geraden an. $O^0(x_1, o)$ und $M(x_2, y)$ sind die Koordinaten im System OXY; $O^0(o, o)$ und $M(x^0, y^0)$ die Koordinaten im System $O^0X^0Y^0$. Dann geben die Transformationsformeln

$$x^0 = \frac{x_2 - vt}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad o = \frac{x_1 - vt}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \tag{16}$$

Wenn wir den Winkel, der durch die Geraden FH und OX im System OXY gebildet wird, mit ε bezeichnen und noch anmerken, daß

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \frac{y^0}{x_2 - x_1}, \tag{17}$$

so wird aus (15) und (16) erhalten:

$$\operatorname{tg} \varepsilon^0 = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \operatorname{tg} \varepsilon, \tag{18}$$

d. h. die durch die materiellen Geraden und die Achse OX gebildeten Winkel ändern sich bei der Bewegung.

Wenden wir uns jetzt den Fig. 2 und 3 zu. Im weiteren werden wir uns mit dem Winkel ε, der durch die materielle Gerade FH und die Achse OX gebildet wird, nicht beschäftigen, wohl aber mit den Winkeln γ und γ^0, die mit ε und ε^0 bei der von uns angenommenen Lage der Normalen durch folgende Beziehungen verknüpft sind:

$$\varepsilon = \gamma \pm \frac{\pi}{2}, \quad \varepsilon^0 = \gamma^0 \pm \frac{\pi}{2}. \tag{19}$$

Wir führen folgende Bezeichnungen ein:

$$\left.\begin{aligned} \beta = \frac{v}{c}, \quad \beta_n = \frac{v_n}{c}, \quad \beta_t = \frac{v_t}{c}, \\ k = \sqrt{1 - \beta^2}, \quad k_n = \sqrt{1 - \beta_n^2}. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Aus (18), (19) und (20) erhalten wir:

$$\operatorname{cotg} \gamma^0 = k \operatorname{cotg} \gamma. \tag{21}$$

Es ist ebenso einfach, die Beziehungen zwischen den Cosinus und Sinus von γ und γ^0 zu finden. Aus den Fig. 2 und 3 ersehen wir, daß

$$\operatorname{cotg} \gamma = \frac{v_n}{v_t} = \frac{\beta_n}{\beta_t}, \quad \sin \gamma = \frac{v_t}{v} = \frac{\beta_t}{\beta}, \quad \cos \gamma = \frac{v_n}{v} = \frac{\beta_n}{\beta}. \tag{22}$$

Diese Beziehungen gelten auch bei der Lage der Normalen im zweiten Quadranten; man hat:

$$\sin\gamma^0 = \frac{1}{\pm\sqrt{1+\operatorname{cotg}^2\gamma^0}}, \quad \cos\gamma^0 = \frac{\operatorname{cotg}\gamma^0}{\sqrt{1+\operatorname{cotg}^2\gamma^0}}.$$

Setzt man die Werte $\operatorname{cotg}\gamma^0$ aus (21) und $\operatorname{cotg}\gamma$ aus (22) ein, so erhält man nach einfacher Rechnung:

$$\sin\gamma^0 = \frac{\pm\beta_t}{k_n\beta}, \tag{23}$$

$$\cos\gamma^0 = \pm\frac{k\beta_n}{k_n\beta}. \tag{24}$$

Setzt man in (23) und (24) $\cos\gamma$ und $\sin\gamma$ aus (22) ein, so wird erhalten:

$$\sin\gamma^0 = \frac{1}{k_n}\sin\gamma, \quad \cos\gamma^0 = \frac{k}{k_n}\cos\gamma. \tag{25}$$

Das Doppelzeichen ist hier nicht vorhanden, denn die Sinus von γ und γ^0 haben die gleichen Zeichen (ebenso die Cosinus). Wir wollen nun beweisen, daß der einfallende und der reflektierte Strahl mit der Normalen zum bewegten Spiegel in einer Ebene liegen. Im Koordinatensystem, das zusammen mit dem Spiegel ruht, haben wir auf Grund des Reflexionsgesetzes: $\alpha_1^0 = \alpha_2^0$, $\xi_1^0 = \xi_2^0$, und weil das Medium isotrop ist, $q_1^0 = q_2^0$. Wir haben, wie man sich leicht überzeugen kann, indem man die trigonometrischen Funktionen der angegebenen Winkel betrachtet:

$$|q_{1t}^0| = |q_{2t}^0|, \quad |q_{1e}^0| = |q_{2e}^0| \text{ und } q_{1z} = q_{2z}, \tag{26}$$

denn die Vorzeichen von q_{1z}^0 und q_{2z}^0 sind gleich. Wir können also folgende Gleichungen hinschreiben:

$$\operatorname{cotg}\xi_1^0 = \operatorname{cotg}\xi_2^0, \text{ oder } \frac{|q_{1e}^0|}{q_{1z}^0} = \frac{|q_{2e}^0|}{q_{2z}^0}. \tag{27}$$

Indem wir den Zähler von (27) mit Hilfe von (14) umformen, erhalten wir:

$$\frac{-q_{1x}^0\sin\gamma^0 + q_{1y}^0\cos\gamma^0}{q_{1z}^0} = \frac{-q_{2x}^0\sin\gamma^0 + q_{2y}^0\cos\gamma^0}{q_{2z}^0}. \tag{28}$$

Auf Grund des Einsteinschen[1]) Additionstheorems der Geschwindigkeiten findet man:

$$q_x = \frac{q_x^0 + v}{1+\frac{v\,q_x^0}{c^2}}, \quad q_y = \frac{k\,q_y^0}{1+\frac{v\,q_x^0}{c^2}}, \quad q_z = \frac{k\,q_z^0}{1+\frac{v\,q_x^0}{c^2}}. \tag{29}$$

[1]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 891, 1905.

Addiert man zu den beiden Seiten der Gleichung (28)

$$\frac{-v\sin\gamma^0}{q_z^0},$$

so erhält man

$$\frac{-(q_{1x}^0+v)\sin\gamma^0+q_{1y}^0\cos\gamma^0}{q_{1z}^0}=\frac{-(q_{2x}^0+v)\sin\gamma^0+q_{2y}^0\cos\gamma^0}{q_{2z}^0}. \quad (30)$$

Setzen wir die Werte (q_x^0+v), q_y^0, q_z^0 aus (29) und $\sin\gamma^0$, $\cos\gamma^0$ aus (25) in (30) ein, so erhalten wir nach Reduktion

$$\frac{-q_{1x}\sin\gamma+q_{1y}\cos\gamma}{q_{1z}}=\frac{-q_{2x}\sin\gamma+q_{2y}\cos\gamma}{q_{2z}},$$

oder übereinstimmend mit (13)

$$\frac{|q_{1n}|}{q_{1z}}=\frac{|q_{2n}|}{q_{2z}}, \quad \text{d. h.} \quad \operatorname{cotg}\zeta_1=\operatorname{cotg}\zeta_2 \quad \text{und} \quad \zeta_1=\zeta_2. \quad (31)$$

Der einfallende und reflektierte Strahl liegen in einer Ebene mit der Normalen zum Spiegel, auch in dem Falle, daß der Spiegel sich bewegt.

Im Falle $\zeta^0=0$ gilt dieser Beweis nicht, weil $\operatorname{cotg}\zeta^0=\infty$, aber wenn $\zeta_1^0=\zeta_2^0=0$, folgt aus (29) $\zeta_1=\zeta_2=0$, d. h. die Reflexion findet in derselben Ebene XOY statt.

Jetzt wollen wir den Zusammenhang von α_1 und α_2 aufsuchen. Da in dem System, das in bezug auf den Spiegel ruht, $\alpha_1^0=\alpha_2^0$ und $\cos\alpha^0=\frac{|q_n^0|}{q^0}$, so ist

$$q_{1n}^0=q_{2n}^0, \quad (32)$$

denn die Vorzeichen von q_{1n}^0 und q_{2n}^0 sind immer verschieden; aber wir haben $q_n^0=q_x^0\cos\gamma^0+q_y^0\sin\gamma^0$. So ergibt sich aus dem Einsteinschen Additionstheorem der Geschwindigkeiten:

$$q_x^0=\frac{q_x-v}{1-\frac{v\,q_x}{c^2}}, \quad q_y^0=\frac{k\,q_y}{1-\frac{v\,q_x}{c^2}}, \quad q_z^0=\frac{k\,q_z}{1-\frac{v\,q_x}{c^2}}. \quad (33)$$

Setzt man aus (33) die Werte q_x^0, q_y^0 und aus (25) die Werte $\sin\gamma^0$ und $\cos\gamma^0$ in den Ausdruck für q_n^0 ein, so erhält man

$$q_n^0=\frac{k}{k_n}\,\frac{q_x\cos\gamma+q_y\sin\gamma-v\cos\gamma}{1-\frac{v\,q_x}{c^2}},$$

und indem wir (13) und (22) in Betracht ziehen:

$$q_n^0=\frac{k}{k_n}\,\frac{q_n-v}{1-\frac{v\,q_x}{c^2}}. \quad (34)$$

Da $|q_z| = |q_t| \sin\xi$ ist, so erhalten wir aus (33)

$$|q_z^0| = \frac{k\,|q_t| \sin\xi}{1 - \frac{v\,q_x}{c^2}}. \tag{34a}$$

Wir wollen das Verhältnis betrachten:

$$\frac{q_n^0}{|q_z^0|} = \frac{1}{k_n} \frac{q_n - v_n}{|q_t| \sin\xi},$$

indem wir $|q_z^0| \neq 0$ voraussetzen. Wenn wir (32) berücksichtigen und die Indizes des einfallenden und reflektierten Strahles einführen, so finden wir die Gleichung

$$\frac{-q_{1n} + v_n}{|q_{1t}|} = \frac{q_{2n} - v_n}{|q_{2t}|}. \tag{35}$$

Wir bemerken, daß die Vorzeichen von q_{1n} und q_{2n} verschieden sind, $q_{1n} < 0$, $q_{2n} > 0$, und daß

$$\frac{|q_n|}{q} = \cos\alpha, \quad \frac{|q_t|}{q} = \sin\alpha. \tag{36}$$

Nach Division des Zählers und Nenners der linken Seite der Gleichung (35) durch q_1 und der rechten durch q_2 erhalten wir das Reflexionsgesetz für den mit dem Medium zusammen bewegten Spiegel in folgender Form:

$$\frac{n_1 \beta_n + \cos\alpha_1}{\sin\alpha_1} = \frac{-n_2 \beta_n + \cos\alpha_2}{\sin\alpha_2}, \tag{37}$$

wo $n_1 = \frac{c}{q_1}$ und $n_2 = \frac{c}{q_2}$, wie oben angegeben wurde, eigenartige Brechungsexponenten des Mediums sind.

Im Falle $q_z^0 = 0$ ist das Verhältnis $\frac{q_n^0}{q_z^0} = \infty$, aber es ist auch in diesem Falle leicht zu zeigen, daß α_1 und α_2 demselben Gesetze genügen. Es ist nicht schwer zu beweisen, daß

$$\frac{|q_{1t}|}{1 - \frac{v\,q_{1x}}{c^2}} = \frac{|q_{2t}|}{1 - \frac{v\,q_{2x}}{c^2}} \tag{38}$$

ist, auch für $q_z^0 = 0$. Aus der Gleichung (38) zusammen mit den Gleichungen (34) und (36) ergibt sich die Form (37). Auf den Beweis, daß diese Gleichung (38) auch im Falle $q_z^0 = 0$ gilt, gehen wir nicht ein.

In dem Falle, daß die Erscheinung im Vakuum betrachtet wird ($q_1 = q_2 = c$), gibt der von uns erhaltene Ausdruck für das Reflexions-

gesetz direkt eine der Formen, die M. Abraham gefunden hat [1]). Wendet man das Einsteinsche Additionstheorem der Geschwindigkeiten an, so findet man auch die Form (11), die wir im § 1 erhalten haben. Es genügt dazu, die Gleichung zu betrachten:

$$k_n - \frac{|q_{1e}^0|\, v_t}{c^2} = k_n - \frac{|q_{2e}|\, v_t}{c^2}, \tag{39}$$

die im System K^0 invariant ist. Mit Hilfe der Formeln (14), (33) und (25), und indem man in die Zähler die Größe q_x und q_y einsetzt, die man den Gleichungen (13) entnimmt, wird die Gleichung (39) in folgende Gleichung umgewandelt:

$$\frac{1 - \frac{v_n q_{1n}}{c^2}}{1 - \frac{v q_{1x}}{c^2}} = \frac{1 - \frac{v_n q_{2n}}{c^2}}{1 - \frac{v q_{2x}}{c^2}}. \tag{40}$$

Die Rechnungen, die keine Schwierigkeiten bereiten, sind nicht angeführt. Zusammen mit (34) oder (38) ergibt (40):

$$\frac{1 - \frac{v_n q_{1n}}{c^2}}{|q_{1t}|} = \frac{1 - \frac{v_n q_{2n}}{c^2}}{|q_{2t}|}. \tag{41}$$

Weiter wird, wenn man (36) berücksichtigt und beide Seiten der Gleichung (41) mit c multipliziert,

$$\frac{n_1 + \beta_n \cos\alpha_1}{\sin\alpha_1} = \frac{n_2 - \beta_n \cos\alpha_2}{\sin\alpha_2},$$

d. h. die Form (11). Es ist leicht einzusehen, daß die Gleichungen (11) und (37) den Wert von α_2 unbestimmt lassen, da q_1 und q_2 von den Richtungen abhängen. Es ist aber nicht schwer, zu zeigen [2]), daß mit Hilfe einiger Hilfsgleichungen diese Unbestimmtheit bei der Berechnung von α_2 beseitigt werden kann.

Die Tatsache, daß die spezielle Relativitätstheorie zu derjenigen Form des Reflexionsgesetzes für den bewegten Spiegel führt, welche in der klassischen Elektrodynamik von M. Abraham gegeben wurde, ist von großem theoretischen Interesse.

Die spezifischen Gesetze der Erscheinungen in bewegten Körpern, welche die Relativitätstheorie voraussagt, bilden ihren Inhalt, und es scheint, daß sie nur experimentell nachgeprüft werden können. Die

---

[1]) M. Abraham, Ann. d. Phys. **14**, 255, 1904.

[2]) A. M. Titoff, Ann. de l'Université de l'Oural **3**, 1923.

Möglichkeit ihrer Kontrolle von der Seite der klassischen Elektrodynamik (wie z. B. im vorliegenden Falle) bedarf einer Erklärung.

Es ist gewiß, daß, so lange wir die Galilei-Newton-Transformation oder andere Transformationen, die sich von der Lorentzschen unterscheiden, nicht benutzen, wir erwarten müssen, daß unsere Ergebnisse hinsichtlich der Erscheinungen in bewegten Körpern den Ableitungen der Relativitätstheorie nicht widersprechen werden; dies aber befreit uns von der Notwendigkeit der Erklärung nicht.

Jede Ableitung fordert für ihr Bestehen eine bestimmte minimale Gruppe von Grundsätzen, unabhängig davon, auf welche Art diese Ableitung geführt wurde. Zu der Gruppe von Grundsätzen, die wir bei der zweiten Beweisart des Reflexionsgesetzes brauchen (die Relativitätstheorie), gehören die zwei Postulate der speziellen Relativitätstheorie.

Die Tatsache, daß die klassische Elektrodynamik und die spezielle Relativitätstheorie zur gleichen Form des Reflexionsgesetzes für den bewegten Spiegel führen, kann man durch die eine oder andere der folgenden zwei Voraussetzungen erklären:

1. Die Grundsätze der klassischen Elektrodynamik einerseits und die zwei Postulate der speziellen Relativitätstheorie andererseits sind voneinander abhängig.

2. In die Ableitung des Reflexionsgesetzes, die von M. Abraham gegeben wurde, wurden implizit die Postulate der speziellen Relativitätstheorie eingeführt.

Die zweite Voraussetzung scheint dem Verfasser die wahrscheinlichere zu sein. Die Untersuchung dieser Frage ist von großem theoretischen Interesse.

Über den Einfluß der Strahldichte sowie der geometrischen Dimensionen auf die Bildung von Niederschlägen durch Molekularstrahlen.

Von **J. Estermann** in Hamburg.

(Vorläufige Mitteilung.)

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1925.)

Die Abhängigkeit der kritischen Kondensationstemperatur von Metalldämpfen von der Konzentration der auftreffenden Moleküle wird für verschiedene Auffangflächen mittels der Molekularstrahlmethode gemessen. Aus diesen Werten werden die Adsorptionsdrucke und Adsorptionswärmen berechnet. Ferner wird gezeigt, daß die Randzone eines durch Molekularstrahlen erzeugten Niederschlages eine tiefere kritische Kondensationstemperatur besitzt als die Mitte. Dieser Effekt wird auf das seitliche Abrutschen der Moleküle in der Adsorptionsschicht zurückgeführt.

Wenn ein Metalldampfstrahl oder Molekularstrahl auf eine gekühlte Fläche trifft, so bildet sich nur dann ein Niederschlag aus, wenn die Temperatur dieser Fläche unterhalb eines kritischen Wertes liegt. Bei auch nur wenig höheren Temperaturen entsteht dagegen auch bei sehr langer Bestrahlung kein Niederschlag, und es hat den Anschein, als ob die auftreffenden Atome dann direkt reflektiert werden[1]).

Nach neueren Überlegungen[2]) und Versuchen[3]) ist der Vorgang der Reflexion jedoch wesentlich komplizierter. Und zwar muß man annehmen, daß zunächst in jedem Falle, also auch dann, wenn kein Niederschlag entsteht, alle auftreffenden Moleküle zunächst adsorbiert werden. In der Adsorptionsschicht, in der sie freie Beweglichkeit haben, verbleiben sie so lange, bis sie entweder wieder verdampfen oder mit anderen zusammenstoßen und einen Kristallkeim bilden, der die Bildung eines Niederschlages einleitet. Von der mittleren Verweilzeit einerseits und von der Konzentration der Atome in der Adsorptionsschicht andererseits wird es somit abhängen, ob ein Niederschlag entsteht oder nicht. Da man nun annehmen muß, daß diese mittlere Verweilzeit mit fallender Temperatur stark zunehmen wird, so folgt aus dieser Betrachtung, daß die kritische Kondensationstemperatur von der Intensität des auftreffenden Molekularstrahls (der die Konzentration der Atome in der

---

[1]) M. Knudsen, Ann. d. Phys. **50**, 472, 1916; R. W. Wood, Phil. Mag. **32**, 365, 1916.

[2]) I. Langmuir, Phys. Rev. **8**, 149, 1916; J. Frenkel, ZS. f. Phys. **26**, 117, 1924.

[3]) M. Volmer und J. Estermann, ZS. f. Phys. **7**, 13, 1921; J. Estermann, ZS. f. phys. Chem. **106**, 403, 1923.

Adsorptionsschicht proportional ist) in der Weise abhängig sein wird, daß die kritische Temperatur mit zunehmender Dichte des Molekularstrahls immer höher wird.

Dieser Effekt, der von verschiedenen Seiten qualitativ beobachtet worden ist[1]), wurde nun vom Verfasser quantitativ in der Weise untersucht[2]), daß ein Molekularstrahl von bekannter, variabler Intensität auf eine gekühlte Fläche, deren Temperatur ebenfalls verändert werden konnte, geleitet wurde. Dann konnte beobachtet werden, bei welchen Temperaturen bei den verschiedenen Intensitäten noch gerade ein Niederschlag entstand. Auf diese Weise wurde für verschiedene Systeme, nämlich für Cadmium auf Glas, Silber und Kupfer sowie für Quecksilber auf Silber die kritische Kondensationstemperatur als Funktion der Strahlintensität bestimmt. Macht man nun die unbedenkliche Annahme, daß bei der kritischen Temperatur im Grenzfall ebensoviel Moleküle aus der Adsorptionsschicht wieder verdampfen, wie aus dem Dampfstrahl auftreffen, so kann man aus der bekannten Intensität des Molekularstrahls den „Dampfdruck" der Adsorptionsschicht, der als Adsorptionsdruck bezeichnet werden soll, berechnen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1.
Adsorptionsdrucke für Cadmium auf verschiedenen Unterlagen.

Glas		Kupfer		Silber	
abs. Temp.	Adsorptionsdruck	abs. Temp.	Adsorptionsdruck	abs. Temp.	Adsorptionsdruck
166°	$13 \cdot 10^{-8}$	162°	$13{,}2 \cdot 10^{-8}$	187°	$13{,}7 \cdot 10^{-8}$
187	$49 \cdot 10^{-8}$	180	$31{,}4 \cdot 10^{-8}$	199	$33{,}0 \cdot 10^{-8}$
210	$121 \cdot 10^{-8}$	190	$50{,}3 \cdot 10^{-8}$	207	$52{,}3 \cdot 10^{-8}$

Zum Vergleich sei erwähnt, daß sich der Dampfdruck für festes Cadmium bei 200° abs. nach der Formel von Braune[3]) zu etwa $3 \cdot 10^{-20}$ berechnen würde. Da die Abhängigkeit des Adsorptionsdruckes von der Temperatur sich ganz gut als Exponentialfunktion darstellen läßt, so kann man aus diesen Werten mit Hilfe der Clausius-Clapeyronschen Gleichung die „Adsorptionswärmen" berechnen und erhält für Cadmium auf Glas etwa 3500 cal/Mol, für Cadmium auf Kupfer etwa

[1]) Vgl. W. Gerlach, Atomstrahlen, Ergeb. d. exakten Naturw. Bd. III, Berlin 1925.

[2]) Die ausführliche Arbeit über den Einfluß der Strahldichte erscheint in der ZS. f. Elektrochem. als Vortrag vor der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Darmstadt im Mai 1925.

[3]) Landolt-Börnstein, Tabellen, 5. Aufl. Berlin 1923.

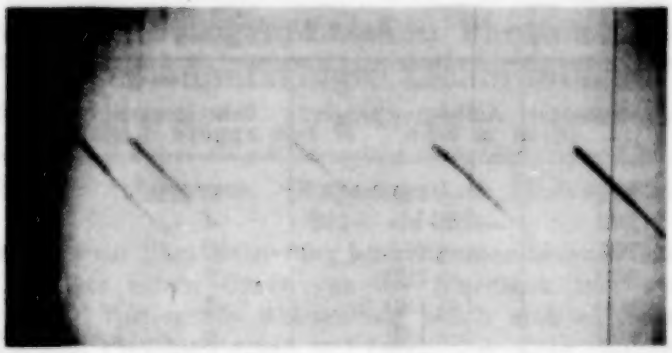
3000 cal/Mol, für Cadmium auf Silber etwa 5000 cal/Mol und für Quecksilber auf Silber etwa 2500 cal/Mol. Diese Werte entsprechen überschlagsmäßig der Arbeit, die erforderlich ist, um ein Aggregat von zwei Atomen auseinander zu reißen und stützen somit die von Frenkel vertretene Auffassung, daß die Bildung eines „Zwillings" einen wesentlichen Faktor bei der Kondensation darstellt und daß solche zweiatomigen Aggregate bereits als Kristallkeime wirken können.

Ein zweiter für die Bildung von Niederschlägen wichtiger Faktor ist von A. Cilliers[1]) beschrieben worden. Antimon wurde aus einem Öfchen mit einer strahlenden Öffnung von 1 mm² verdampft. In 9 cm Abstand von ihr befand sich ein Glasplättchen und unmittelbar vor ihm eine Blende von der Form Fig. 1, die in der Mitte 0,06 mm breit war. Bei dieser Anordnung ist die Strahldichte überall dieselbe. Wurde das Metall verdampft, so entstand nach einigen Minuten ein Niederschlag hinter den weiten Teilen der Blende, während er in der Mitte erst nach viel längerer Zeit entsteht. Da ich dagegen bei der Kondensation von Cadmium auf gekühlten Flächen beobachtet hatte, daß die Flecke unabhängig von ihrer geometrischen Ausdehnung entstehen (analoge Beobachtungen sind im hiesigen Institut auch in anderen Fällen gemacht worden), so sollte untersucht werden, ob dieser Effekt von der Auffangtemperatur abhängig ist. Zu diesem Zweck brachte ich in meinem a. a. O. beschriebenen Molekularstrahlapparat unmittelbar vor dem Auffangröhrchen einen keilförmigen Spalt an (Fig. 2), der 3 mm lang, oben 0,15 mm breit und unten ganz geschlossen war. Die Versuche wurden mit Cadmium ausgeführt. Wurde das Auffangröhrchen mit flüssiger Luft gekühlt, so erschien gleichzeitig ein Fleck von der ganzen Größe der Schablone, während bei höheren Temperaturen, in der Nähe der kritischen Temperatur, der untere Teil fehlte und auch der ganze Fleck schmäler war. In den Fig. 3, 4 und 5 sind Photographien solcher Niederschläge auf Glas wiedergegeben. Die Temperatur des Auffangröhrchens und die Bestrahlungszeiten finden sich in Tabelle 2. Der Ofentemperatur von 295° entspricht bei der benutzten Anordnung eine kritische Temperatur von etwa — 90°. Selbst 30° unterhalb der kritischen Temperatur erscheinen also die schmalen Stellen nicht oder nur sehr viel später als die breiten (es sei bemerkt, daß die Flecke bereits nach

Fig. 1.

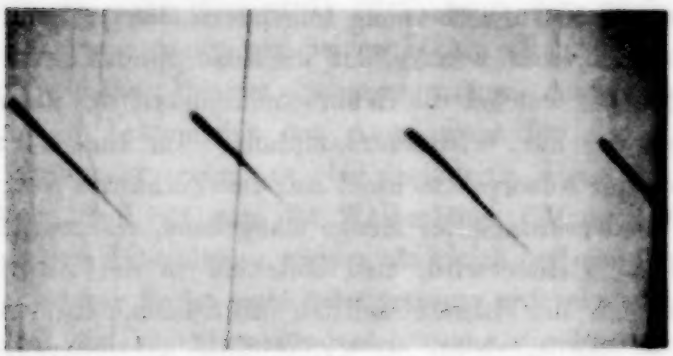
Fig. 2.

[1]) Diss. Frankfurt a. M., vgl. auch Gerlach, a. a. O.



Fleck Nr. 1 2 3 4 5

Fig. 3.



Fleck Nr. 6 7 8 9

Fig. 4.

Fleck Nr. 14 15

Fig. 5.

$^1/_4$ bis $^1/_2$ Min. deutlich sichtbar waren), während bei genügender Kühlung alles gleichzeitig erscheint.

Tabelle 2.

Fleck Nr.	Ofentemperatur	Auffangtemperatur	Belichtungszeit	Bemerkungen
1	293°	— 180°	3 Min.	
2	295	— 180 bis — 118	4 „	
3	295	— 118	10 „	kurz
4	300	— 180	2 „	
5	300	— 180	3 „	
6	300	— 140	6 „	etwas kürzer
7	300	— 118	6 „	kurz
8	300	— 180	2 „	
9	300	— 180	2 „	
14	295	— 180	3 „	
15	295	— 118	7 „	kurz

Wir deuten diese Erscheinung folgendermaßen[1]): Damit ein Niederschlag entsteht, ist es notwendig, daß die Adsorptionsschicht eine kritische Dichte besitzt, bei welcher die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßens größer ist als die der Wiederverdampfung. Im Innern der Flecke ist für die Dichte der Adsorpionsschicht nur das Verhältnis von zugestrahlter Menge und wiederverdampfter Menge maßgebend, während am Rande die Dichte dadurch kleiner wird, daß Moleküle in der Adsorptionsschicht aus dem Bereich der Blende seitlich abströmen, also gewissermaßen herausrutschen und damit für die Keimbildung verlorengehen. Infolgedessen ist für die Randzone eines durch Molekularstrahlen gebildeten Niederschlages die kritische Kondensationstemperatur niedriger als für die Mitte. In späteren Versuchen soll untersucht werden, wie weit sich diese Randzone erstreckt und wie ihre Breite von der Auffangtemperatur abhängt, und es ist anzunehmen, daß man aus diesem Material Näheres über die Bewegungsgeschwindigkeit der Moleküle in der Adsorptionsschicht, über ihre freie Weglänge und schließlich auch über die Verdampfungswahrscheinlichkeit eines freien adsorbierten Atoms entnehmen können wird.

Institut f. physik. Chemie d. Hamburgischen Universität, Juni 1925.

[1]) Die vollständige Theorie der Erscheinung wird Herr O. Stern demnächst veröffentlichen.

Beitrag zur photographischen Photometrierung verschiedenfarbiger Lichtquellen.

Von **J. Flügge** und **W. Ewald** in Berlin.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juni 1925.)

Bestehende Methoden zur Photometrierung heterochromer Lichtquellen sind sämtlich in mehr oder weniger hohem Grade von der jeweiligen rein subjektiven Beurteilung abhängig. Vorliegende Abhandlung befaßt sich mit einer neuen Art der photographischen Photometrierung und beschreitet einen möglichst objektiven Weg zur Vergleichung verschiedenfarbiger Lichtquellen.

Zwei verschiedenfarbige Lichtquellen werden offenbar als gleich hell angesprochen, wenn im Auge des Beobachters von beiden die gleiche Empfindungsstärke ausgelöst wird; oder, nach der modernen physiologischen Anschauung, wenn von beiden Lichtquellen, gleiche Adaptation vorausgesetzt, gleiche Mengen Sehpurpur zum Ausbleichen gebracht werden. Nun ist bekanntlich das Auge nicht für alle Farben gleich empfindlich, vielmehr zeigt es bei mittlerer Reizstärke maximale Empfindlichkeit für Licht von der Wellenlänge 550 mμ. Infolgedessen werden die wahren Intensitäten zweier als gleich hell empfundenen Lichtquellen verschiedener Farbe mehr oder weniger untereinander verschieden sein. Soll also eine objektive Photometrierung durchgeführt werden, so muß dieser Punkt berücksichtigt werden, um mit den bisher meistens aus visuellen Vergleichen erhaltenen Ergebnissen den Zusammenhang aufrechtzuerhalten. Die objektive Photometrierung ist hier insofern zu empfehlen, als die unmittelbare Vergleichung durch das Auge Schwierigkeiten mit sich bringt, die durch die verschiedenartigen Farbqualitäten hervorgerufen werden. Die vorliegende Abhandlung versucht insofern die Grundlagen für eine objektive Beurteilung zu geben, als sie die verschiedene Helligkeit farbiger Lichtquellen mit Hilfe der Photographie zunächst in verschieden starke Schwärzungsgrade verwandelt, um dann erst die Photometrierung durchzuführen. Allerdings darf man nicht verkennen, daß die Besonderheiten der photographischen Emulsionen neue Schwierigkeiten entstehen lassen, aber unter Berücksichtigung der Eigenschaften der photographischen Platte sind die Photometrierungen mit den geringen Fehlergrenzen von 1 bis 2 Proz.[1]) möglich.

[1]) Siehe darüber z. B. P. P. Koch, Ann. d. Phys. (4) **30**, 841, 1909.

Die Empfindungsstärke e_{vis} des Auges hängt ab von der Wellenlänge λ der auf der Netzhaut auffallenden Strahlung und der Intensität J derselben, läßt sich also darstellen durch die Beziehung

$$e_{vis} = f(\lambda, J). \tag{1}$$

Zwei verschiedenfarbige Lichtquellen 1 und 2, werden demnach als gleich hell anzusprechen sein, wenn

$$e_{1\,vis} = e_{2\,vis}$$

oder nach (1), wenn

$$f(\lambda_1, J_1) = f(\lambda_2, J_2). \tag{2}$$

Der Einfachheit halber wollen wir uns auf solche Intensitäten beschränken, welche die Abhängigkeit der visuellen Empfindungsstärke von der Wellenlänge nicht in ihrem Charakter ändern. Insbesondere schließen wir solche schwachen Lichtintensitäten von der Betrachtung aus, die infolge des Purkinje-Effekts[1]) neue Korrektionen erfordern. Es möge also hier die durch die modernen Untersuchungen von H. Bender[2]) aufgestellte relative Empfindungskurve der Netzhautzapfen für alle betrachteten Intensitäten zugrunde gelegt werden. Diese Kurve gibt uns Fig. 1 wieder.

Ganz entsprechende Verhältnisse liegen bei der photographischen Platte vor, nur ist hier der Verlauf der photographischen „Empfindungskurve" (besser „Empfindlichkeitskurve") eine andere als beim Auge. Die Fig. 2 zeigt beispielsweise eine derartige Kurve für die Emulsion eines ganz speziellen Plattentypus.

Entsprechend der Gleichung (1) läßt sich hier die Beziehung aufstellen

$$e_{phot} = \varphi(\lambda, J). \tag{3}$$

Die Analogie geht noch weiter: man kann die Größe e_{vis} gleichsetzen der Menge des ausgebleichten Sehpurpurs und die Größe e_{phot} der Menge der reduzierten Silberkörnchen. Wir setzen

$$e_{phot} = S,$$

also gleich der photographischen Schwärzung[3]), deren Definition bekannt ist.

---

[1]) Fischer, Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **198**, 311—348, 1923. Siehe auch Referat in Zentralbl. f. d. ges. Ophth. **10**, 383—384, 1923.

[2]) Lummer, Grundlagen, Ziele und Grenzen d. Leuchttechnik, 1918, S. 61. H. Bender, Untersuchungen am Lummer-Pringsheimschen Spektralflickerphotometer, Diss. Breslau 1913.

[3]) Geiger, Ann. d. Phys. **37**, 68, 1912; Buisson et Fabry, Rev. d'Opt. **3**, 1—27, 1924.

Abweichend von den obigen Betrachtungen über die Empfindungskurve des Auges wollen wir hier auch solche Intensitäten als zulässig ansehen, die außerhalb des geradlinigen Bereiches der photographischen Schwärzungskurve liegen. Unter Schwärzungskurve ist dabei diejenige Kurve verstanden, die den Zusammenhang zwischen der Schwärzung und dem Logarithmus der auffallenden Intensität bei gleichen Belichtungszeiten und gleicher Farbe liefert. Die Darstellung der Gleichung (3)

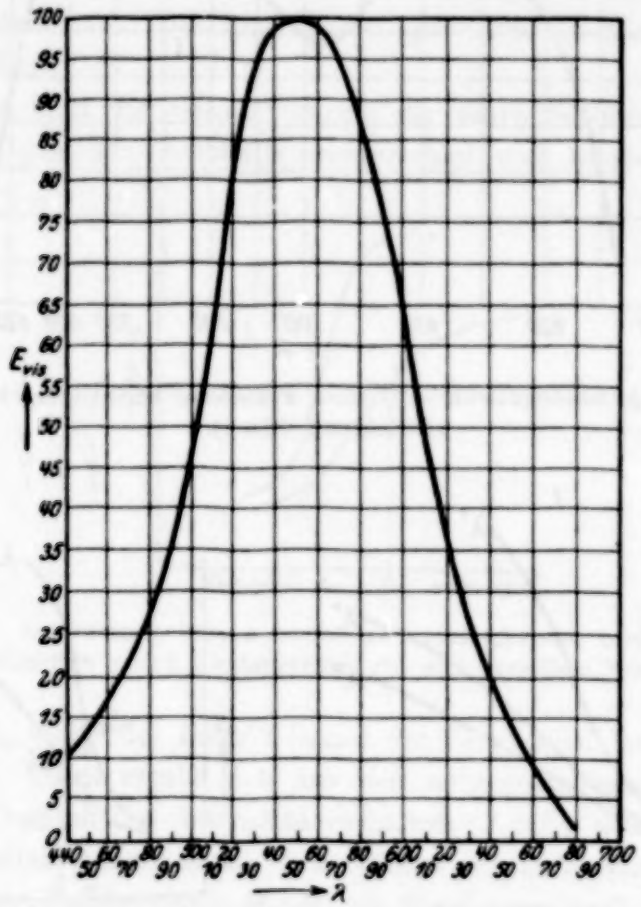


Fig. 1. Relative Empfindungskurve des Auges für die verschiedenen Wellenlängen.

mit dem Parameter λ führt für eine bestimmte Emulsion und Belichtungszeit zu dem in Fig. 3 veranschaulichten Kurvenlauf.

Die beiden als gleich hell empfundenen Lichtquellen 1 und 2 werden also folgende Schwärzungen auf der photographischen Platte hervorrufen:

$$S_1 = \varphi(\lambda_1, J_1) \quad \text{und} \quad S_2 = \varphi(\lambda_2, J_2).$$

Im allgemeinen werden dabei S_1 und S_2 nicht gleich sein.

Will man die Helligkeit zweier verschiedenfarbiger Lichtquellen so, wie sie dem bloßen Auge erscheinen, auf photographischem Wege vergleichen, so muß man die auf der photographischen Platte erhaltenen

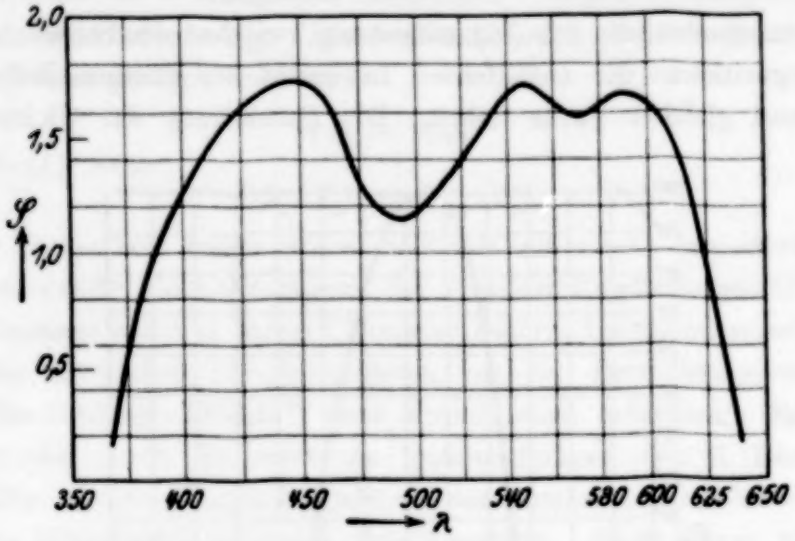


Fig. 2. Empfindlichkeitskurve [1]) einer Pinachrom-Bromsilbergelatineplatte (Belichtung 60 sec).

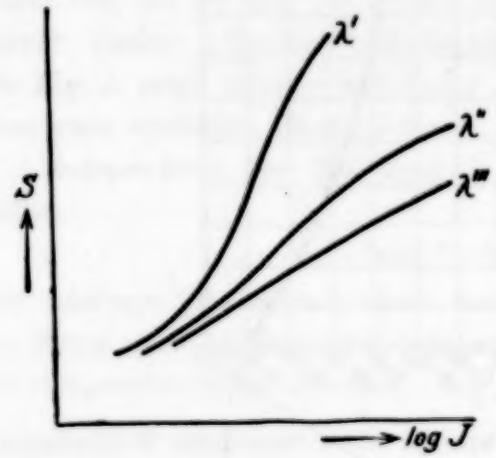


Fig. 3.
Photographische Schwärzungskurve für konstante Belichtungszeit unter Berücksichtigung verschiedener Wellenlängen.

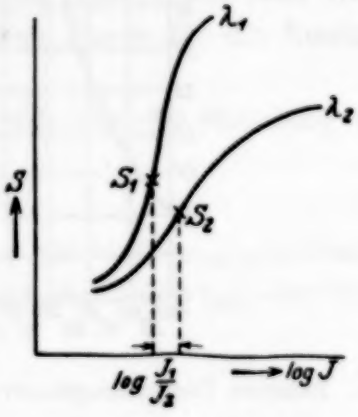


Fig. 4.
Schwärzungskurven zweier zu vergleichender Lichtquellen. S_1 und S_2 entsprechen derselben Stelle des Graukeils.

Schwärzungen in die Erscheinungen im Auge übersetzen. Dies kann geschehen mit Hilfe der Kurven nach Fig. 1 und 3, wobei die letztere für

[1]) Entnommen aus Stenger, ZS. f. Reprod.-Techn. 8, Fig. 11, 1906.

die jeweilige Plattensorte verschieden ist, wogegen die erstere als allgemein gültig gedacht werden soll.

Wir nehmen an, daß die zu untersuchenden Lichtquellen monochromatisch sind, oder aber zum mindesten einen schmalen Spektralbezirk scharf ausschneiden, so daß wir mit einer einzigen Wellenlänge rechnen dürfen. Außerdem sei die Lichtquelle 1 eine Vergleichslichtquelle von genau bekannter Helligkeit. Man würde nun nach Fig. 3 für beide Lichtquellen mit einem Graukeil die Schwärzungskurven aufnehmen und graphisch darstellen. Der Lösung des gestellten Problems bieten sich dann zwei Wege:

1. Man mißt die Schwärzungen, die einer bestimmten für beide Lichtquellen gleichen Keilstelle entsprechen und bezeichnet dieselben

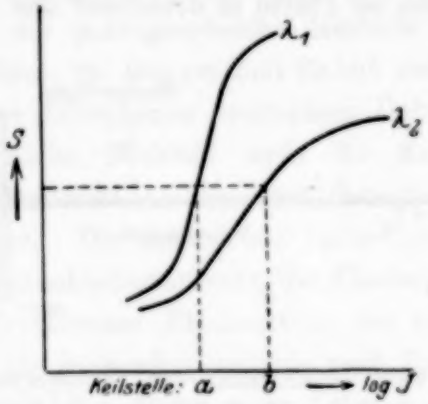


Fig. 5. Schwärzungskurven zweier zu vergleichender Lichtquellen. Die Keilstellen a und b entsprechen ein und derselben Schwärzung.

mit S_1 und S_2, wobei der Index 1 immer der Vergleichslichtquelle gegeben werden soll. Dann ergibt sich aus den aufgenommenen Schwärzungskurven ein bestimmtes Intensitätsverhältnis $J_1 : J_2$, wie Fig. 4 zeigt. Dieses Intensitätsverhältnis ist dann direkt mit Hilfe von Fig. 1 in das visuelle Helligkeitsverhältnis $H_1 : H_2$ zu übertragen nach der Gleichung

$$H_1 : H_2 = (J_1 : J_2) \cdot (e_{\lambda_1 \text{ vis}} : e_{\lambda_2 \text{ vis}}). \tag{4}$$

Indem man diese Methode für mehrere Keilstellen durchführt, kann man die Genauigkeit der Messung steigern.

2. Der andere Weg besteht darin, daß man gleiche Schwärzungen aufsucht und die dazugehörigen Keilstellen a und b ermittelt, wie es Fig. 5 deutlich werden läßt.

Unter Berücksichtigung der Keilkonstanten kann man dann wieder das Verhältnis $J_1 : J_2$ und aus der Gleichung (4) $H_1 : H_2$ berechnen. Jedoch

ist die zuerst angegebene Methode vorzuziehen, da sie schneller zum Ziele führt.

Damit ist ein gangbarer Weg geschaffen, und es kommt nun vor allem auf die praktische Durchführung an. Hierbei müssen in erster Linie Vorsichtsmaßregeln beachtet werden, die die Einflüsse der photographischen Platte auf die Meßgenauigkeit abschätzen lassen. Um von Belichtungszeit, Emulsion und Entwicklungsart unabhängig zu sein, nimmt man die Schwärzungskurve beider Lichtquellen auf ein und derselben Platte und gleichzeitig auf. Dabei ist zur Vermeidung des Randschleiers die Aufnahme in der Mitte der Platte vorzunehmen; es ist nach den Vorschriften von Hartmann[1]) ein 3 cm breiter Randstreifen von der Aufnahme auszuschließen. Außerdem ist möglichst gleichmäßig zu entwickeln, indem man die Platte in drehender und hin und her gehender

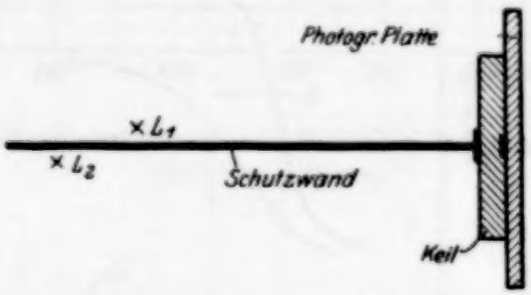


Fig. 6. Schema einer Versuchsanordnung zur photographischen Photometrierung verschiedenfarbiger Lichtquellen. Die Keilrichtung liegt senkrecht zur Bildebene.

Richtung in der Entwicklerlösung bewegt. Am vorteilhaftesten ist eine halbstündige Standentwicklung[2]). Das Trocknen erfordert ebenfalls größte Sorgfalt. Nach neueren Untersuchungen von Schaum und Stoess[3]) ist freiwilliges Trocknen in vertikaler Stellung zu empfehlen. Außerdem ist zur Vermeidung von Dichtigkeitsumlagerungen während des Trocknens vorheriges Härten der Gelatine mit Formalin oder anderem zu empfehlen. Schließlich kann man bei der Aufnahme die Abstände der Lichtquellen so wählen, daß die beiden Schwärzungskurven möglichst wenig differieren. Natürlich käme dann noch das photometrische Gesetz über die Quadrate der reziproken Abstände in Anwendung.

Eine einfache Versuchsanordnung wäre etwa folgende:

Man kopiert den Graukeil direkt auf die photographische Platte. Damit die Lichtquellen gesondert auf die Platte einwirken, sind sie durch

---

[1]) J. Hartmann, Jahrb. Photogr. u. Reprod.-Techn. **20**, 58—62, 1906.
[2]) H. Schmidt, Die Standentwicklung, Enzykl. d. Photogr., Heft 69.
[3]) Schaum-Stoess, ZS. f. wiss. Photogr. **23**, 52, 1924.

eine Scheidewand (vgl. Fig. 6) getrennt, die bis zum Keil heranreicht und diesen in zwei Symmetriehälften aufteilt. Der Abstand der Lichtquellen ist nicht zu klein zu wählen, um Korrektionen infolge verschieden starker Beleuchtung der einzelnen Keilstellen zu umgehen. Zur Vermeidung von Parallaxen befindet sich der Graukeil möglichst nicht zwischen zwei Deckgläsern, sondern sei auf einer Seite nur durch eine Folie geschützt und werde mit dieser direkt an die photographische Schicht der Platte gelegt. Auf der Folie kann noch gegenüber der Scheidewand ein lichtundurchlässiger Streifen angebracht werden, um die beiden zu photometrierenden Gebiete scharf zu trennen. Die Photometrierung kann dann z. B. mit dem Hartmannschen Mikrophometer oder anderen Schwärzungsmessern [1]) ausgeführt werden.

Das von uns beschriebene Verfahren halten wir für besser als die bekannten, da einmal die photographische Methode deshalb vorzuziehen ist, weil sie das Problem für längere Zeit fixiert und für Reihenversuche, die sich über größere Zeitspannen erstrecken, Dokumente schafft; dann weil die photographische Methode auch die Messung der mittleren Helligkeit wenig konstanter Lichtquellen ermöglicht, wo die visuelle Methode völlig versagt. Die meisten der bisherigen Methoden sind aber visuell, so z. B. die Sehschärfenmethode, die Flackermethode, die Methode von Bloch, die heterochrome Photometrie, die Schwellenmethode, die Ermüdungsmethode, die Stereoskopmethode nach Pulfrich und endlich zum Teil die Filtermethode. Diese neue Art der Photometrierung verschiedenfarbiger Lichtquellen erfordert zwar photographisch besondere Sorgfalt, bietet aber dafür den Vorteil, alles nötige Vergleichsmaterial (vor allem die Schwärzungskurven) in einer solchen Weise beisammen zu haben, daß die Einflüsse von Fehlern in der Belichtungszeit, der Entwicklungsart, dem Plattenmaterial usw. vollkommen beseitigt sind.

Zusammenfassung.

1. Es wird auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die bei der visuellen Photometrierung verschiedenfarbiger Lichtquellen auftreten.

2. Es wird empfohlen, die photographische Photometrie anzuwenden, und demgemäß wird das theoretische Prinzip dargestellt, das in einer

[1]) Hartmann, ZS. f. Instr. **19**, 97, 1899. Miethe, Eders Jahrb. 1911, S. 256—260. Jones, Journ. Amer. Optical Soc. **7**, 231—242, 1923. Bazzoni, Duncan and Mathews, Journ. Amer. Opt. Soc. **7**, 1003—1009, 1923. Toy and Rawling, Journ. Scientif. Instr. **1**, 362—368, 1924. Stenger und Kujawa, ZS. f. wiss. Photogr. **23**, 80—84, 1924.

Übersetzung aus der Empfindlichkeitskurve der photographischen Platte in die Empfindungskurve des Auges besteht. Zunächst wird die Einwirkung zweier visuell gleich intensiver Lichtquellen verschiedener Farbe auf die photographische Platte besprochen. Sodann wird die Photometrierung verschieden heller Lichtquellen behandelt.

3. Die rechnerische Auswertung der Photometrierungsergebnisse wird an Hand von Kurvenbildern vorgeführt.

4. Schließlich wird eine einfache Versuchsanordnung beschrieben und eine Darstellung der Fehler gegeben, die die photographische Platte in die Messungen tragen kann. Zuletzt sind Richtlinien besprochen, um diese Fehler möglichst gering zu gestalten.

Berlin-Zehlendorf, Optische Anstalt C. P. Goerz A.-G.

Über die visuelle Vergleichung der Intensitäten verschiedenfarbiger Lichtquellen.

Von **W. Ewald** in Berlin.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 24. Juni 1925.)

Wenn hier noch eine Methode zu der großen Reihe der schon bestehenden hinzukommt, so liegt das an der Unsicherheit der bisherigen Photometrierung. Die Sehschärfenmethode, Schwellenmethode usw.[1]) erfordern ein sehr geschultes Auge; andererseits ist der sehr genaue Weg mit Hilfe der photographischen Platte zu umständlich und auch kostspielig, um beispielsweise in Betrieben viele Kontrollmessungen anzustellen. Die folgende Methode beseitigt die Schwierigkeiten der Vergleichung heterochromer Lichtquellen, indem sie statt der farbigen Lichtquellen durch Zusatz der betreffenden Komplementärfarbe von bekannter Intensität weiße oder annähernd weiße Lichtquellen vergleicht.

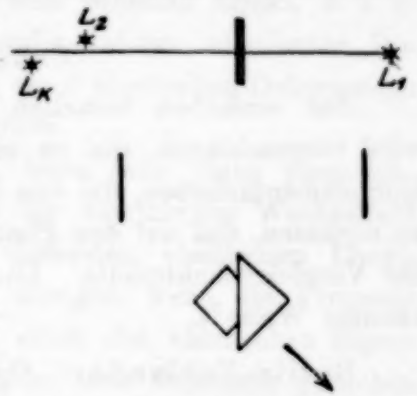


Fig. 1. Versuchsanordnung zur Photometrierung verschiedenfarbiger Lichtquellen mit Hilfe ihrer Komplementärfarben.

Es sei beispielsweise eine grüne Lichtquelle auszuphotometrieren. Fig. 1 zeigt ein Schema der Versuchsanordnung.

L_1 sei eine Vergleichslichtquelle; der Einfachheit der Betrachtung wegen sei sie als weiß angenommen. L_2 sei die grüne auszuphotometrierende Lichtquelle[2]). Man kann ohne große Mühe die ungefähre Komplementärfarbe angeben, in unserem Falle ein bestimmtes Rot. Verfügen wir über eine Reihe verschiedenfarbiger Lichtquellen von bekannten Intensitäten[3]) [die z. B. durch photographische Photometrierung[4]) festgestellt sind], so können wir unsere zu untersuchende Lichtquelle nahezu zu Weiß ergänzen. Ist die Lichtquelle L_1 von anderer als weißer Farbe, so ist die Farbe der Zusatzlichtquelle so zu wählen, daß die Annäherung an das vorgegebene Vergleichslicht ge-

[1]) Vgl. Ch. Fabry, Journ. Opt. Soc. Amer. **10**, 521—548, 1925 u. a.

[2]) In der Praxis werden die Färbungen von L_1 und L_2 selten so stark differieren.

[3]) Lichtquellen, deren Strahlung durch Filter in bekannter Weise gefärbt werden, stellt die Optische Anstalt C. P. Goerz, Berlin-Zehlendorf, her.

[4]) Siehe J. Flügge und W. Ewald, ZS. f. Phys. **33**, 325—332, 1925.

schieht, wobei natürlich das Vergleichslicht L_1 möglichst passend auszusuchen ist. Vorteilhaft ist es immer, die Vergleichslichtquelle möglichst weiß (hellgelb, hellrosa u. ä.) zu wählen, da bei diesem Licht eine genauere Einstellung möglich ist als bei den dunkleren (roten, blauen u. ä.) Farbtönen.

In der Fig. 1 gibt L_K die Zusatzlichtquelle an, die je nach ihrer und der Intensität von L_2 so lange gegen diese verschoben wird, bis den Photometerwürfel dasselbe Licht wie von L_1 trifft. Die Intensitäten addieren sich einfach, und mit Hilfe der Reziprokengesetzes ist die gesuchte Intensität leicht zu ermitteln.

Die Methode empfiehlt sich besonders in den Fällen, wo nur geringe Lichtstärken vorhanden sind, da durch die Zusatzlichtquelle die Helligkeit erheblich erhöht wird.

Legt man Wert darauf, die kleinen Farbdifferenzen von L_1 und $L_2 + L_K$ in Rechnung zu setzen, so führt jetzt die Anwendung einer der bestehenden Methoden[1]) zu noch genaueren Resultaten.

Zusammenfassung.

Zur einfachen visuellen Vergleichung heterochromer Lichtquellen wird vorgeschlagen, die zu untersuchenden Lichtquellen mit Hilfe ihrer Komplementärfarben, die von bekannter Intensität genommen werden, so zu ergänzen, daß auf den Photometerwürfel dasselbe Licht trifft wie von der Vergleichslichtquelle. Die Photometrierung geschieht dann in bekannter Weise[2]).

Berlin-Zehlendorf, Optische Anstalt C. P. Goerz A.-G.

---

[1]) Siehe J. Flügge und W. Ewald, l. c.

[2]) Z. B. mit Hilfe des Lummer-Brodhunschen Photometerwürfels.

Sichtbarmachung von hochfrequenten Longitudinalschwingungen piezoelektrischer Kristallstäbe.

Von **E. Giebe** und **A. Scheibe.**

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juni 1925.)

Hochfrequente elastische Longitudinalschwingungen von Quarzstäben, und zwar Grund- und Oberschwingungen bis zur 15. Ordnung werden durch leuchtende elektrische Entladungen im Vakuum sichtbar gemacht. Die Entladungsspannungen entstehen durch den Piezoeffekt infolge der Deformationen des schwingenden Stabes.

§ 1. Einleitung. Die von J. und P. Curie[1]) im Jahre 1880 entdeckte Erscheinung der Piezoelektrizität gewisser Kristalle äußert sich, wie bekannt, in zwei Effekten: 1. dem direkten Effekt, d. i. in einer dielektrischen Polarisation des Kristalls infolge elastischer Deformation, 2. dem reziproken Effekt, d. i. in einer elastischen Deformation des Kristalls infolge dielektrischer Polarisation.

Wie Cady[2]) neuerdings gezeigt hat, kann man einen piezoelektrischen Kristall, etwa in Stabform, durch ein elektrisches Wechselfeld vermöge des reziproken Piezoeffekts zu stehenden, elastischen Longitudinalschwingungen sehr hoher Frequenz anregen, wenn die Frequenz des erregenden Feldes übereinstimmt mit einer der elastischen Eigenfrequenzen des Kristallstabes. Das Eintreten der Resonanz zwischen elektrischen und elastischen Schwingungen beobachtet man nach Cady an der Rückwirkung des „piezoelektrischen Resonators" auf den ihn erregenden elektrischen Schwingungskreis mit Hilfe eines Strommessers, der in den Schwingungskreis eingeschaltet ist, oder auch akustisch mit einem Telephon in geeigneter Empfängerschaltung.

Wir wollen im folgenden Versuche[3]) beschreiben, welche die stehenden elastischen Schwingungen eines Cadyschen piezoelektrischen Resonators durch Leuchterscheinungen sichtbar machen. Diese Leuchterscheinungen demonstrieren in sehr anschaulicher Weise die piezoelektrischen Effekte, sowie die damit verbundenen elastischen Vorgänge

[1]) J. und P. Curie, C. R. **91**, 294, 383, 1880.

[2]) W. G. Cady, Proc. Inst. Rad. Eng. **10**, 83, 1922.

[3]) Vorgeführt in der Sitzung der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 15. Mai 1925.

und zeigen unmittelbar das Eintreten der Resonanz zwischen elektrischen und elastischen Schwingungen an.

§ 2. Die Versuchsanordnung ist in vieler Hinsicht die gleiche wie die von Cady beschriebene. Als Kristallmaterial wurde Quarz benutzt, und zwar in Form von langgestreckten, rechtwinkligen Parallelepipeden, welche in folgender kristallographischer Orientierung (Fig. 1) aus dem Kristall herausgeschnitten sind: Die Richtung der Stablänge l steht erstens senkrecht auf der Hauptachse des Kristalls, zweitens senkrecht auf einer der Nebenachsen, den elektrischen Achsen des Kristalls, d. i. senkrecht auf der Verbindungslinie zweier gegenüberliegender Kanten. Die Abmessungen der Stäbe in Richtung der Hauptachse (Höhe h) und in Richtung der Nebenachse (Dicke d) sind klein gegen l.

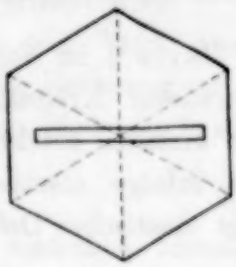


Fig. 1.

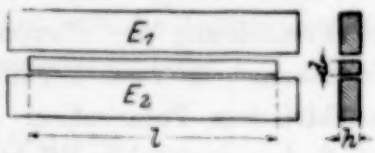


Fig. 2.

Für die hier beschriebenen Versuche wurden zwei Stäbe von $l = 80$ und $l = 100$ mm benutzt; sie sind geschliffen, aber nicht poliert. Bei beiden Stäben ist

$$h = 3\,\text{mm}, \qquad d = 1{,}5\,\text{mm}.$$

Der Quarzstab Q wird in der in Fig. 2 angedeuteten Weise zwischen zwei auf Hartgummi oder Glas befestigten Elektroden E_1 und E_2 angeordnet; er liegt auf E_1 frei beweglich auf. Kleine, in der Fig. 2 nicht gezeichnete Hartgummistücke, die an den Elektrodenenden befestigt sind, verhindern das Herabfallen des Stabes von der Elektrode E_1. Wesentlich für das Auftreten deutlich sichtbarer Leuchterscheinungen der sogleich näher zu beschreibenden Art ist es nun — und dadurch unterscheidet sich unsere Anordnung von der Cadyschen —, daß zwischen dem Quarzstab und der Elektrode E_2 ein ziemlich breiter, längs des ganzen Stabes möglichst gleichmäßiger Zwischenraum (etwa 0,5 mm) bleibt, und daß der ganze Apparat in einen luftverdünnten Raum gebracht wird; er ist zu diesem Zwecke, unter luftdichter Herausführung der Elektrodenzuleitungen, in einem Glasrohr montiert, das, meist unter Benutzung einer Wasserstrahlpumpe, bis auf 10 bis 15 mm Hg evakuiert werden konnte. Zur Erzeugung der elektrischen Schwingungen in dem

erforderlichen Frequenzbereich diente ein Röhrensender (25-Watt-Röhre von Telefunken, Anodenspannung 400 bis 600 Volt, Heizstrom etwa 3 Amp.), dessen Schwingungskreis zwei Drehkondensatoren in Parallelschaltung enthielt, den einen für rohere, den anderen für sehr feine Frequenzeinstellung. An die Kondensatorklemmen wurden die Elektroden E_1 und E_2 der Fig. 2 angeschlossen.

§ 3. Leuchterscheinung bei der Grundschwingung. Stimmt man nun die Senderfrequenz auf die longitudinale Grundfrequenz des Quarzstabes ab[1]), so zeigt sich bei Resonanz in dem Raum zwischen dem Stab und der Elektrode E_2 eine Leuchterscheinung, welche für den 100 mm langen Stab das in Fig. 5 nach einer photographischen Aufnahme wiedergegebene Aussehen, in nahezu natürlicher Größe, hat. Diese Erscheinung kommt in folgender Weise zustande. Primär tritt der reziproke Piezoeffekt auf: Die Polarisation des Quarzes durch das erregende Wechselfeld ruft wechselnde Deformationen hervor, die bei Resonanz zur Ausbildung stehender elastischer Schwingungen führen. Die mit den Schwingungen verbundenen Deformationen, die nach bekannten Gesetzen in der Stabmitte am stärksten sind und nach beiden Enden hin auf Null abnehmen, haben sekundär den direkten Piezoeffekt zur Folge, d. h. die polarisierende Wirkung der Deformationen erzeugt auf der der Elektrode E_2 zugekehrten Seite des Quarzstabes elektrische Wechselspannungen. Diese Spannungen sind die Ursache für das Auftreten einer leuchtenden elektrischen Entladung. Fig. 5 zeigt, daß die Intensität der Leuchterscheinung in gleicher Weise wie die Größen der elastischen Deformationen und der sekundären piezoelektrischen Spannungen von der Mitte nach den Stabenden hin abnimmt. Die Leuchterscheinung gibt also ein Abbild der stehenden elastischen Halbwelle. Ändert man die Frequenz der erregenden Schwingung beiderseits der Resonanz nur sehr wenig, so sinkt die Länge der Leuchterscheinung (in Richtung der Stablänge) nach der Mitte zu sehr schnell auf Null herab[2]). Der Resonanzpunkt, bei welchem die Leuchterscheinung eine maximale Länge hat, ist

---

[1]) Für Näherungsrechnungen sind folgende Konstanten des Quarzes zu benutzen: Dichte $= 2{,}65$; Elastizitätsmodul $= 7{,}9 \cdot 10^{11}\,\mathrm{cm^{-1}\,g\,sec^{-2}}$; Fortpflanzungsgeschwindigkeit 545000 cm sec^{-1}. Ist also l die Länge des Quarzstabes in Zentimetern, so folgt für die longitudinale Grundfrequenz $n = 545000/2l\ \mathrm{sec^{-1}}$ und für die dieser Frequenz entsprechende Länge der elektrischen Welle $\lambda = 1{,}1 \cdot 10^5\, l$.

[2]) Das Absinken erfolgt übrigens beiderseits der Resonanzlage nicht genau in gleicher Weise. Hierauf und auf andere Einzelheiten der Leuchterscheinung soll in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden.

wegen der geringen Dämpfung des Stabes außerordentlich scharf und läßt sich bis auf etwa $^1/_{10000}$ der Frequenz einstellen. Die Frequenz der Schwingungen war im Falle der Fig. 5 $n = 27400\,\mathrm{sec}^{-1}$, die Länge der erregenden elektrischen Welle $\lambda = 10950\,\mathrm{m}$.

§ 4. Anregung von Oberschwingungen. In ähnlicher Weise wie die Grundschwingung können auch die Oberschwingungen des Quarzstabes durch Leuchterscheinungen der beschriebenen Art sichtbar gemacht werden.

Zunächst mag erörtert werden, unter welchen Bedingungen Oberschwingungen piezoelektrisch anregbar sind und welches die zweckmäßigste Art der Anregung ist. Wir betrachten zuerst die Oberschwingung von der doppelten Frequenz, $2n$, der Grundschwingung. Bei einer stehenden longitudinalen Stabschwingung dieser Frequenz ist die Länge der elastischen Welle gleich der Stablänge; im gleichen Zeitmoment hat die eine Stabhälfte ein Maximum der Verdichtung, die andere ein Maximum der Verdünnung. Eine derartige Dichteverteilung kann in einer Anordnung wie Fig. 2 durch das elektrische Feld, welches den Quarzstab im gleichen Zeitmoment in seiner ganzen Länge gleichartig deformiert, nicht erzeugt werden, denn eine der beiden Stabhälften, die — Symmetrie der Anordnung vorausgesetzt — von vornherein gleichberechtigt sind, müßte in einem der piezoelektrischen Wirkung des Feldes entgegengesetzten Sinne deformiert werden, wenn sich eine stehende Welle ausbilden soll. Nur irgend eine zufällige Unsymmetrie der Anordnung oder Inhomogenitäten des Quarzstabes könnten eine Bevorzugung der einen Stabhälfte vor der anderen zur Folge haben und so die Anregung von $2n$ prinzipiell ermöglichen. Der Versuch, $2n$ oder eine höhere geradzahlige Oberschwingung in der symmetrischen Anordnung Fig. 2 anzuregen, gelingt daher im allgemeinen nicht, führt aber sofort zum Ziel, wenn man irgend eine Unsymmetrie schafft, indem man z. B. statt der ganzen Stablänge nur die Hälfte zwischen die Elektroden bringt.

Bei den ungeradzahligen Oberschwingungen ist eine Unsymmetrie in der Anregung von vornherein dadurch gegeben, daß hier die Anzahl der über die Stablänge verteilten Verdünnungen und die der Verdichtungen stets um 1 verschieden ist. Daher lassen sich die ungeradzahligen Oberschwingungen bei der symmetrischen Elektrodenanordnung der Fig. 2 ohne weiteres bis zu hohen Ordnungszahlen anregen. Jedoch kommt dabei für die Energieübertragung auf den Quarzstab immer nur ein Bruchteil der ganzen Stablänge in Betracht, der gleich einer halben

Wellenlänge der jeweils angeregten Oberwelle ist, während der übrige Teil der Stablänge, auf welchen ein ganzes Vielfaches der ganzen Wellenlänge entfällt, aus den oben erörterten Gründen keine Energie für die Erzeugung der elastischen Schwingungen aufnimmt. Deshalb ist mit zunehmender Ordnungszahl der ungeradzahligen Oberschwingungen, wo die Unsymmetrie immer geringfügiger wird, eine immer höhere Wechselspannung an den Elektroden (Fig. 2) zur Anregung erforderlich. Unter sonst gleichen Umständen erreicht man dasselbe, wenn man die Länge der Elektroden, in Richtung der Stablänge gemessen, anstatt gleich der Stablänge wie in Fig. 2 nur gleich der halben Wellenlänge der jeweils zu erregenden Oberwelle wählt und diese kurzen Elektroden etwa in der Stabmitte oder an einem der Stabenden [1]) anordnet.

Aus dem Vorhergehenden ergeben sich ohne weiteres die günstigsten Anregungsbedingungen für gerad- und ungeradzahlige Oberschwingungen,

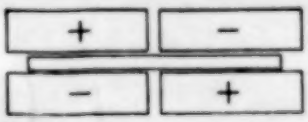


Fig. 3.

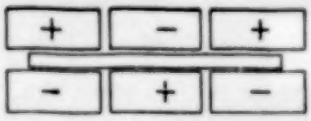


Fig. 4.

d. h. diejenigen Bedingungen, welche die geringste Wechselspannung erfordern und für die Sichtbarmachung der Schwingungen durch Leuchterscheinungen am geeignetsten sind: Man nimmt statt zweier Elektroden eine der doppelten Ordnungszahl der zu erregenden Oberschwingung entsprechende Anzahl von Elektroden, die man kreuzweise miteinander verbindet in der Weise, wie es in Fig. 3 und 4 für die Schwingungen $2n$ und $3n$ durch die Polaritätszeichen + und − angedeutet ist. In der Anordnung Fig. 3 läßt sich außer $2n$ auch $6n$ und $10n$, in derjenigen von Fig. 4 außer $3n$ auch $9n$ und $15n$ sehr leicht anregen. Mit 2×4 Elektroden erhält man außer $4n$ leicht auch $12n$.

§ 5. Leuchterscheinungen bei Oberschwingungen sind nach photographischen Aufnahmen in den Fig. 6 bis 15 wiedergegeben. Bei den ungeradzahligen Oberschwingungen wurde ein Quarzstab von 100 mm Länge und die bei hohen Ordnungszahlen ungünstige Zwei-Elektrodenanordnung der Fig. 2 benutzt. Die Aufnahmen der geradzahligen Oberschwingungen beziehen sich auf einen Quarzstab von 80 mm Länge; für

[1]) Eine solche Elekrodenanordnung gibt neuerdings Cady an (Journ. Opt. Soc. Amer. **10**, 483, 1925), sie ermöglicht die Anregung gerad- und ungeradzahliger Oberschwingungen.

Ungeradzahlige Oberschwingungen des 100 mm-Quarzstabes.
(λ = elektrische Wellenlänge.)

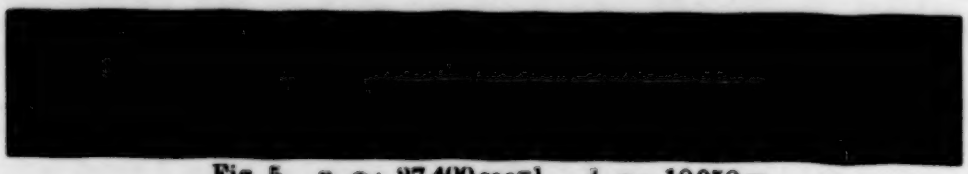


Fig. 5. $n \sim 27400\,\mathrm{sec}^{-1}$, $\lambda \sim 10950\,\mathrm{m}$.

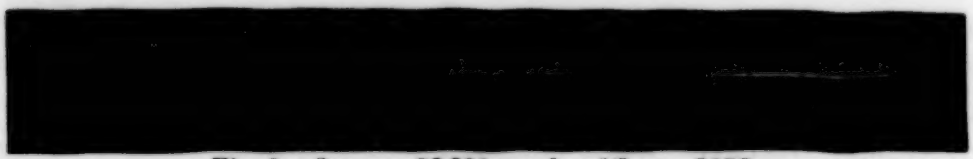


Fig. 6. $3n \sim 82000\,\mathrm{sec}^{-1}$, $\lambda/3 \sim 3650\,\mathrm{m}$.

Fig. 7. $5n \sim 135000\,\mathrm{sec}^{-1}$, $\lambda/5 \sim 2200\,\mathrm{m}$.

Fig. 8a und b. $9n \sim 240000\,\mathrm{sec}^{-1}$, $\lambda/9 \sim 1250\,\mathrm{m}$.

Fig. 9. $11n \sim 300000\,\mathrm{sec}^{-1}$, $\lambda/11 \sim 1000\,\mathrm{m}$.

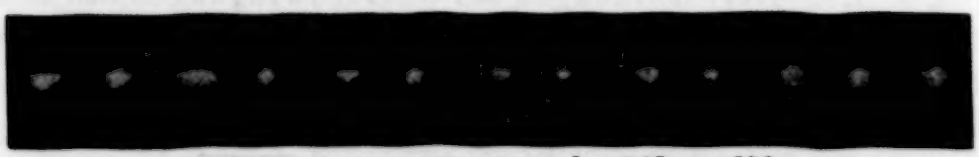


Fig. 10. $13n \sim 350000\,\mathrm{sec}^{-1}$, $\lambda/13 \sim 850\,\mathrm{m}$.

Fig. 11. $15n \sim 400000\,\mathrm{sec}^{-1}$, $\lambda/15 \sim 750\,\mathrm{m}$.

$4n$ und $12n$ wurde die für $4n$ zweckmäßigste Anordnung von 2×4 Elektroden angewandt, während für $2n$ und $6n$ diese acht Elektroden so geschaltet wurden, daß die Polarität der Schaltung Fig. 3 herauskam. Die Abbildungen geben die Leuchterscheinungen in nahezu natürlicher Größe wieder. Bei den drei höchsten Harmonischen war die Belichtungszeit wesentlich größer als bei allen übrigen, wo sie 15 bis 30 sec betrug,

Geradzahlige Oberschwingungen des 80 mm-Quarzstabes.
(λ = elektrische Wellenlänge.)

Fig. 12. $2n \sim 68200\,\mathrm{sec}^{-1}$, $\lambda/2 \sim 4400$ m.

Fig. 13. $4n \sim 135000\,\mathrm{sec}^{-1}$, $\lambda/4 \sim 2200$ m.

Fig. 14. $6n \sim 200000\,\mathrm{sec}^{-1}$, $\lambda/6 \sim 1500$ m.

Fig. 15. $12n \sim 390000\,\mathrm{sec}^{-1}$, $\lambda/12 \sim 770$ m.

man sieht daher bei $11n$, $13n$ und $15n$ den Quarzstab infolge diffusen Lichtes mit abgebildet.

Die Abbildungen zeigen, daß die Anzahl der Leuchtstriche (bzw. Leuchtpunkte in einzelnen Fällen, besonders in Fig. 8) der Anzahl der bei der jeweiligen Oberschwingung vorhandenen Verdünnungs- und Verdichtungsmaxima, d. h. der Anzahl der auf die Stablänge entfallenden Halbwellen entspricht, also gleich der Ordnungszahl der betreffenden Oberschwingung ist.

Die Leuchterscheinungen geben somit ein Abbild stehender longitudinaler Oberschwingungen[1]). Daß bei solchen Schwingungen an je zwei um eine ganze Wellenlänge auseinander liegenden Punkten die Deformationen und somit die piezoelektrischen Spannungen gleich, an je zwei um eine halbe Wellenlänge entfernten Punkten aber entgegengesetzt sind, daß also Verdichtungen und Verdünnungen längs des Stabes immer einander abwechseln, wird für $9n$ durch die Fig. 8a deutlich demonstriert, etwas weniger deutlich für $11n$ in Fig. 9. Näheren Aufschluß über das Entstehen dieser Leuchtfiguren gibt der folgende Versuch für beispielsweise $9n$. Steigert man, von niedrigen Frequenzen kommend, allmählich die erregende Senderfrequenz bis zur Resonanz, so setzen kurz vor der Resonanz die piezoelektrischen Entladungen nicht an neun Stellen gleichzeitig ein, sondern es erscheinen zunächst fünf Leuchtpunkte, die sich bei weiterem Herangehen an die Resonanz zu Strichen ausdehnen, bis zwischen den Strichen vier Leuchtpunkte auftreten. Dies Stadium zeigt Fig. 8a. Bei fortgesetzter Frequenzsteigerung erhält man das Aussehen von Fig. 8b mit neun etwa gleich langen Strichen, dann eine Leuchterscheinung mit fünf Punkten und vier Strichen, schließlich vier Punkten, die zuletzt verschwinden. Der Frequenzbereich, in dem sich die geschilderten Vorgänge abspielen, ist bei den niedrigeren Ordnungszahlen äußerst gering (etwa 1 Prom.), bei höheren Ordnungszahlen etwas größer.

Die entsprechende Änderung der Leuchterscheinung beim Durchgang durch die Resonanz beobachtet man bei allen ungeradzahligen Oberschwingungen, wenn man zwei Anregungselektroden benutzt. Doch sind bei den höchsten Oberschwingungen die einzelnen Stadien der Erscheinung zum Teil etwas unstabil. Die Erklärung dieser Vorgänge ist darin zu suchen, daß, im Falle von $9n$, die 5 und die 4, je unter sich gleichphasigen Spannungsdifferenzen gegen die obere Elektrode, welche die verschiedenen Leuchterscheinungen hervorrufen, gegeneinander um 180° in der Phase verschoben sind, und daß beim Durchgang durch die Resonanz eine Phasenänderung von nahe 180° zwischen erregender und erregter Schwingung eintritt.

Verwendet man demnach statt zweier Elektroden mehrere geeignet gepolte, also z. B. für $3n$ die Schaltung von Fig. 4, so müssen sich beim

---

[1]) Die Oberschwingungen sind nach Cady nicht genau harmonisch (vgl. G. W. Pierce, Proc. Amer. Acad. **59**, 104, 1923). Die unter unseren Fig. 5 bis 15 angegebenen Werte von n und λ sind nur Näherungswerte.

Durchgang durch die Resonanz die drei Leuchtpunkte oder Striche in jeder Beziehung gleich verhalten, also gleichzeitig auftreten und verschwinden. Dies wird in der Tat durch den Versuch bestätigt.

Bei den mitgeteilten Versuchen wurde mit einem Vakuum von 10 bis 15 mm Hg, bei den späteren Versuchen auch mit viel geringeren Gasdrucken gearbeitet. Die Elektrodenspannung betrug 200 bis 400 Volt. Doch genügten, wenigstens für die niedrigen Harmonischen, schon wesentlich kleinere Spannungen zur Erzeugung stabiler leuchtender Entladungen insbesondere bei geringen Gasdrucken. Von zwei verschiedenen, je 100 mm langen Quarzstäben war bei dem einen, vielleicht infolge von Verwachsungen, eine merklich höhere Elektrodenspannung zur Anregung von Oberschwingungen erforderlich als bei dem anderen. Zu hohe Spannungen gefährden den Quarzstab und führen bisweilen zu explosionsartiger Zersplitterung. Die Amplitude der Stabschwingungen, welche für die elastische Beanspruchung des Quarzstabes maßgebend ist, und die Größe der Elektrodenspannung stehen bei unserer Versuchsanordnung in einer quantitativ sehr komplizierten Beziehung. Übersichtliche Verhältnisse hätte man nur dann, wenn die Elektroden unmittelbar auf dem Quarzstab auflägen, bei unserer Anordnung aber muß zum Sichtbarmachen der Schwingungen ein Zwischenraum zwischen einer Elektrode und dem Quarz gelassen werden, dessen Größe (0,5 mm) gegenüber der Quarzdicke (1,5 mm, Dielektrizitätskonstante 4,5) recht erheblich ist. Die längs des Stabes ungleichmäßig verteilten piezoelektrischen Ladungen erzeugen unter diesen Umständen ein sekundäres elektrisches Feld, das sich dem primären Feld der Elektroden überlagert. Das resultierende Tertiärfeld, das, zumal beim Einsetzen leuchtender Entladungen, nicht annähernd homogen ist und seiner Intensität nach von der Größe der piezoelektrischen Ladungen, also auch von der Amplitude der Stabschwingungen abhängt, hat eine Änderung aller Wirkungen zur Folge, durch die es entstanden ist.

§ 6. Andere Art der Sichtbarmachung. Eine andere, recht demonstrative Anordnung zur Sichtbarmachung der Schwingungen ist die folgende: Man benutzt zwei Elektroden, die kürzer sind als der Quarzstab, z. B. halb so lang, und läßt die andere Stabhälfte ganz ohne Elektroden. Erregt man nun z. B. mit $10\,n$, so setzen bei richtig bemessenem Vakuum an den fünf Stellen maximaler Deformationen der freien Stabhälfte leuchtende Entladungen ein, die, je nach dem Vakuum, von einer Stabseite zur anderen oder von einem Verdichtungsmaximum zu einem

benachbarten Verdünnungsmaximum verlaufen. Bei hohem Vakuum erfüllen die Entladungen den ganzen Raum beiderseits des Stabes bis zu den Glaswänden des Vakuumrohres in einer durch die Spannungsverteilung auf dem Stabe bedingten regelmäßigen Figur, wobei das Auftreten von Kathodenstrahlen zu beobachten ist.

Es ist schließlich noch zu erwähnen, daß auch bei gewöhnlichem Luftdruck, falls der Zwischenraum zwischen Quarzstab und den Elektroden sehr klein und längs des Stabes gleichmäßig ist, die Verdichtungs- und Verdünnungsmaxima durch ein mehr oder weniger regelmäßiges Funkenspiel sichtbar werden.

Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel.

Von **F. Hund** in Göttingen.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1925.)

Auf Grund der Vorstellungen von Russell und Saunders, Pauli und Heisenberg über das Zusammenwirken mehrerer Elektronen bei der Aussendung von Spektrallinien werden die Spektralterme einiger Elemente auf ganz bestimmte, durch Quantenzahlen gekennzeichnete Anordnungen von Elektronen zurückgeführt. Insbesondere werden bei den Elementen Sc bis Ni für die Normalzustände der Elemente und (soweit bekannt) ihrer positiven Ionen, ferner für die übrigen tiefen Terme der Elemente die Quantenzahlen aller Elektronen angegeben. Damit ist der Zusammenhang hergestellt zwischen dem Bau dieser verwickelten Spektren und der Stellung der Elemente im periodischen System.

Man kann mehrere Stufen der Erklärung eines empirisch bekannten Spektrums unterscheiden. Beim Wasserstoff liefert die Bohrsche Quantentheorie mehrfach periodischer Systeme eine quantitativ genaue Festlegung der Spektralterme. Für die übrigen Elemente gibt es keine entsprechende strenge Theorie. Bei einer Anzahl von Elementen, im wesentlichen bei den in den ersten drei Spalten des periodischen Systems stehenden, lassen sich die Spektralterme bestimmten Quantenbahnen eines Elektrons (des Leuchtelektrons) zuordnen (Bohr, Sommerfeld) und die Energiewerte wenigstens angenähert abschätzen. Noch weniger war bisher bei den verwickelteren Spektren, z. B. bei Sc bis Ni möglich. Catalan und die ihm gefolgten Forscher[1]),

---

[1]) Über Elemente der mit K beginnenden Periode: Ca: H. N. Russell und F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 38, 1925. Sc: M. A. Catalan, An. Soc. Esp. d. Fis. y Quim. **20**, 606, 1922; **21**, 464, 1923. Ti: C. C. Kiess und H. K. Kiess, Journ. Washington Acad. Sc. **13**, 270, 1923; Journ. Opt. Soc. Amer. **8**, 607, 1924. V: W. F. Meggers, Journ. Washington Acad. Sc. **13**, 317, 1923; O. Laporte, Naturwissensch. **11**, 779, 1923; Phys. ZS. **24**, 510, 1923; M. A. Catalan, An. Soc. Esp. d. Fis. y Quim. **22**, 72, 1924; H. Gieseler und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **25**, 342, 1924; K. Bechert und L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **31**, 145, 1925. Cr: M. A. Catalan, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **223**, 127, 1922; H. Gieseler, Ann. d. Phys. **69**, 147, 1922; C. C. und H. K. Kiess, Science **56**, 666, 1922, Nr. 1458; M. A. Catalan, An. Soc. Esp. d. Fis. y Quim. **21**, 84, 1923. Mn: M. A. Catalan, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **223**, 127, 1922; A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **70**, 32, 1923; E. Back, ZS. f. Phys. **15**, 206, 1923. Fe: F. M. Walters jr., Journ. Washington Acad. Sc. **13**, 243, 1923; H. Gieseler und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **22**, 245, 1924; **25**, 243, 1924; E. v. Angerer und G. Joos, Naturwissensch. **12**, 140, 1924; Ann. d. Phys. **74**, 743, 1924; O. Laporte, ZS. f. Phys. **23**, 135, 1924; **26**, 1, 1924. Co: F. M. Walters jr.,

die in letzter Zeit diese Spektra entwirrt haben, konnten die Terme, ihre Multiplizität, ihre Zugehörigkeit zu *S*-, *P*-, *D*- usw. Termreihen und ihre Kombinationen angeben. Der Auffindung des Zusammenhanges der Lage dieser Terme mit der Anordnung der Elektronen im Atom und dem Aufbau des periodischen Systems standen einige für die genannten Elemente charakteristische Schwierigkeiten entgegen. Als Grundterme fanden sich nicht, wie man erwartete, *S*- oder *D*-Terme, sondern teilweise *F*-Terme, und die tiefe Lage eines Terms, der von einem Elektron mit $k = 4$ (oder $\frac{7}{2}$) herrührt, war völlig unverständlich. Ebenso auffallend war die große Multiplettaufspaltung dieser Terme. Eine dritte Eigenheit dieser Spektra endlich war die abweichende Art, mit der die Terme kombinierten; sie wurde von Laporte in einem Auswahlprinzip formuliert [1]).

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist nun, diese Schwierigkeiten zu beheben, den Zusammenhang der Spektren der Elemente Sc bis Ni und einiger anderer erforschter Spektren mit den in den ersten drei Spalten des periodischen Systems herzustellen und damit jene Spektra in demselben Sinne zu erklären, wie dies für die Spektra der Alkalien, Erdalkalien, Erden und der entsprechenden Nebenreihen möglich ist. Es ergibt sich dabei eine Vervollständigung des von Bohr [2]) aufgestellten Systems der Quantenzahlen im periodischen System, und zwar bei Sc bis Ni in dem von Bohr erwarteten Sinne.

Die Möglichkeit zu dieser Untersuchung geben einige kürzlich erschienenen Arbeiten. In einer Arbeit über die Spektra der Erdalkalien [3]) machen Russell und Saunders den Ansatz, daß die (gewöhnlich k genannte) Quantenzahl, die den Drehimpuls der Elektronenbahn angibt, nicht identisch ist mit der (gewöhnlich auch k genannten) Zahl, die in die Formel für die Zeemanaufspaltung [4]) eingeht. Die letztere ist vielmehr eine Art Resultierende aus den Drehimpulsvektoren aller äußeren

---

Journ. Washington Acad. **14**, 407, 1924; M. A. Catalan und K. Bechert, ZS. f. Phys. **32**, 336, 1925. Ni: K. Bechert und L. A. Sommer, Ber. Bayr. Akad. d. Wissensch. Jahrg. 1925, S. 9; Ann. d. Phys. (im Druck). — Über die Funkenspektra: H. Meggers, C. C. Kiess, F. M. Walters jr., Journ. Opt. Soc. Amer. **9**, 335, 1924. — Über entsprechende Elemente in anderen Perioden: Mo: M. A. Catalan, An. Soc. Esp. d. Fis. y Quim. **21**, 213, 1923. W: O. Laporte, Naturwissensch. **13**, 627, 1925. Rh: L. A. Sommer, Naturwissensch. **13**, 392, 1925.

[1]) O. Laporte, ZS. f. Phys. **23**, 135, 1924.

[2]) Siehe z. B. N. Bohr und D. Coster, ZS. f. Phys. **12**, 342, 1923, Tab. 1.

[3]) H. N. Russell und F. A. Saunders, l. c.

[4]) A. Landé, ZS. f. Phys. **15**, 189, 1923.

Elektronen. Auf diese Weise ließen sich die nicht zum gewöhnlichen Spektrum gehörigen Terme der Erdalkalien genau in dem von Bohr erwarteten und von Wentzel[1]) näher ausgeführten Sinne deuten. Man sieht auch, daß jetzt tiefliegende Terme, bei denen die für den Zeemaneffekt wesentliche Quantenzahl gleich 4 (oder $\frac{7}{2}$) ist, durchaus verträglich sind mit kleinen Werten des Drehimpulses der einzelnen Elektronen.

Eine kürzlich erschienene Arbeit von Pauli[2]) erlaubt nun bei Kenntnis des Atomrumpfes (d. h. der Quantenzahlen der Rumpfelektronen) alle Möglichkeiten für die Qnantenzahlen eines neu hinzukommenden Elektrons anzugeben. Pauli ordnet noch nicht die diesen Zahlen entsprechenden Terme zu Multipletts.

Dieses leistet eine Arbeit von Heisenberg[3]). Sie gibt zugleich (unabhängig von Russell und Saunders) eine tiefere Begründung für den Zusammenhang zwischen den Drehimpulsen (azimutalen Quantenzahlen) k der Elektronen und der resultierenden Quantenzahl l, die in die Landésche Formel für die Zeemanaufspaltung einzusetzen ist. Die Anwendung der Heisenbergschen Gedanken wird nachher genauer erläutert.

Die im folgenden ausgeführten Überlegungen dürften zugleich einen Beweis geben für die Fruchtbarkeit der in den genannten drei Arbeiten gegebenen Ansätze.

Bezeichnungen und Methode.

Die Verschiedenheit von l und k führt zu einer Schwierigkeit der Bezeichnung. Soll man die spektroskopischen Namen S-, P-, D-Terme[4]) den Zahlen[5]) $l = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ zuordnen oder den Werten $k = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ des zuletzt gebundenen Elektrons? Beide Möglichkeiten sind sogar schon verwirklicht. Bei den Spektren der Alkalien, Erdalkalien (von den gestrichenen Termen abgesehen), Erden und der entsprechenden Nebenreihen führen beide Vorschläge zum gleichen Ergebnis. Bei den gestrichenen Termen der Erdalkalien sowie bei allen Spektren von Sc

---

[1]) G. Wentzel, Phys. ZS. **24**, 104, 1923.

[2]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.

[3]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. Die Möglichkeit zu der vorliegenden Arbeit verdanke ich dem Umstand, daß die Heisenbergsche Arbeit mir vor dem Erscheinen im Druck zugänglich war.

[4]) Führt man statt der Buchstaben je eine Zahl ein, so bleibt die Schwierigkeit natürlich bestehen.

[5]) Wir wählen l und k halbzahlig, weil dann der Zusammenhang zwischen l und den k-Werten der einzelnen Elektronen am einfachsten darstellbar ist.

bis Ni hat man die S-, P-, D-Terme durch die inneren Quantenzahlen und den Zeemaneffekt definiert, also damit den Werten l zugeordnet. Beim Neon hingegen und zum Teil bei den Ansätzen zur Ordnung der Spektra von Si, Sn und Pb hat man die S-, P-, D-Terme durch die Auswahlregel für Kombinationen ($\Delta k = \pm 1$) definiert und damit den Werten k eines Elektrons zugeordnet.

Von diesen beiden Arten der Bezeichnung entspricht die erste dem Schema III von Heisenberg[1]), wo das Atom geteilt wird in einen edelgasähnlichen Rumpf und eine Anzahl äußerer Elektronen (l entspricht dem gesamten Drehimpuls dieser Elektronen). Wenn die Wechselwirkung der äußeren Elektronen miteinander groß ist gegen die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Rumpf (dem Einfluß der Relativität), so gibt dieses Schema die richtige energetische Anordnung der Terme und die richtigen Zeemaneffekte. Bei den tiefen Termen der Elemente Sc bis Ni ist dies der Fall; es gilt nicht mehr bei den meisten Termen des Neonspektrums.

Die Bezeichnung S, P, D nach Maßgabe der Zahl k entspricht dem Schema I von Heisenberg, wo das Atom geteilt wird in ein Leuchtelektron und einen (im allgemeinen nicht edelgasähnlichen) Rumpf (k ist der Drehimpuls der Bahn des Leuchtelektrons). Es ist das Schema, dem Landés Ordnung des Neonspektrums[2]) und der Landé-Heisenbergsche Verzweigungssatz[3]) entsprungen ist. Es gibt die richtige Anordnung der Terme, wenn die Wechselwirkung des Leuchtelektrons mit den übrigen äußeren Elektronen klein ist gegen die Wechselwirkung mit dem edelgasähnlichen Rumpf; es gibt z. B. eine Erklärung für die beiden Seriengrenzen des Neons.

Es ist also verständlich, daß die Bezeichnungen S, P, D auf Grund der Wertes von l den Elementen Sc bis Ni angemessen sind; sie sind künstlich beim Neon. Umgekehrt wären die Bezeichnungen S, P, D entsprechend dem Wert von k bei Sc bis Ni sogar undurchführbar, da man nicht ohne Willkür ein Elektron als Leuchtelektron herausheben kann.

Wir werden im folgenden die Bezeichnungen S, P, D usw. nach Maßgabe der Zahl l (des resultierenden Drehimpulses der Elektronen im Schema III) gebrauchen.

Man hat die Terme der Elemente von Ca bis Ni in gestrichene und ungestrichene eingeteilt. Die Definition gibt Laportes Auswahlregel.

---

[1]) W. Heisenberg, l. c., § 3 und 4.
[2]) A. Landé, Phys. ZS. **22**, 417, 1921; ZS. f. Phys. **17**, 292, 1923.
[3]) A. Landé und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **25**, 279, 1924.

Diese Einteilung hat zwar keine physikalische Bedeutung[1]), aber zur Erleichterung der Zuordnung der theoretisch geforderten zu den empirisch gefundenen Termen wollen wir im folgenden von dem Überstreichen Gebrauch machen. Terme, die mit einem ungestrichenen Term gleichen (oder eines um zwei verschiedenen) Wertes von l kombinieren, werden überstrichen; Terme, die mit einem ungestrichenen Term eines um 1 (oder 3) verschiedenen Wertes von l kombinieren, werden nicht überstrichen. Für die Möglichkeiten der Kombination hat Heisenberg die Regel angegeben, daß k bei einem Elektron um 1, bei einem anderen um 0 oder 2 springt.

Falls die tiefsten Terme eines Funkenspektrums gedeutet sind, d. h. falls die zugehörigen Quantenzahlen k aller äußeren Elektronen bekannt sind, so kann man auf Grund der Heisenbergschen Überlegungen ziemlich weitgehende Schlüsse ziehen auf den Bau des Spektrums, das durch Hinzufügung eines weiteren Elektrons entsteht. Wir erläutern das Verfahren am Funkenspektrum des Scandiums.

Das neutrale Ca-Atom hat zwei äußere Elektronen, die im Normalzustand in Bahnen mit $k = \frac{1}{2}$ gebunden sind. Das Sc^+-Spektrum dagegen zeigt anderen Bau. Bohr nimmt an, daß vom Element Sc ab der Ausbau der Gruppe der 3_3-Elektronen ($k = \frac{5}{2}$) erfolgt, und zwar führt ihn eine Extrapolation der Lage der Terme $4s$ und $3d$ beim K und Ca^+ auf die Lage bei Sc^{++} zu der Vermutung, daß beim Sc^{++} das äußere Elektron in einer 3_3-Bahn läuft[2]).

Wir nehmen dementsprechend für das Elektron des Sc^{++} im Normalzustand den Wert $l = k = \frac{5}{2}$ an; das gibt einen Dublett-D-Term, den wir mit ^2D bezeichnen[3]). Wir dürfen weiter voraussetzen, daß der zweittiefste Term des Sc^{++}-Spektrums von dem Wert $l = k = \frac{1}{2}$ herrührt, also ein ^2S-Term ist. Auf Grund der Vorstellungen von Heisenberg bewirkt nun ein weiteres hinzukommendes Elektron eine Aufspaltung der Multiplizität; es entstehen Singuletts und Tripletts. Ferner setzen sich die Werte von k der beiden Elektronen vektoriell zu l zusammen, wobei statt der ganzzahligen Werte der Summe die dazwischenliegenden halbzahligen Werte genommen werden. Aus dem Term $l = k = \frac{5}{2}$ des Sc^{++} werden bei Hinzufügen eines Elektrons mit $k = \frac{1}{2}$ die Terme mit $l = \frac{5}{2}$

---

[1]) Vgl. W. Heisenberg, l. c., § 3.

[2]) N. Bohr, ZS. f. Phys. **9**, 1, 1922, daselbst S. 46 f.

[3]) Die Multiplizität wird nach dem Vorschlag von Russell und Saunders durch eine links oben an die Termbezeichnung (großer Buchstabe) angefügte Zahl angegeben.

im Singulett- und Triplettsystem, ^1D und ^3D. Mit $k = \frac{3}{2}$ erhalten wir die Terme mit $l = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ und $\frac{7}{2}$, nämlich $^1P\ ^1\overline{D}\ ^1F$, $^3P\ ^3\overline{D}\ ^3F$. Mit $k = \frac{5}{2}$ erhalten wir $l = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}$, also $^1S\ ^1\overline{P}\ ^1D\ ^1\overline{F}\ ^1G$, $^3S\ ^3\overline{P}\ ^3D\ ^3\overline{F}\ ^3G$. Im Falle, daß die n beider $\frac{5}{2}$-Elektronen gleich sind, treten von diesen nach Pauli nur $^1S\ ^3\overline{P}\ ^1D\ ^3\overline{F}\ ^1G$ auf [1]). Da wir vom Ca-Spektrum her wissen, daß zwei Elektronen ihre Quantenzahlen ändern können, müssen wir auch den zweittiefsten Energiezustand des Sc^{++}-Ions ($k = \frac{1}{2}$) berücksichtigen. Die daraus entstehenden Terme des Sc^+ sind mit den oben abgeleiteten in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Terme $k = \frac{1}{2}$, $k = \frac{5}{2}$ dürfen natürlich nur einmal gezählt werden.

Tabelle 1.

Sc^{++}		Sc^+		
K	Termbezeichnung	k	Termbezeichnung	Term bei Catalan [2]) (Triplettsystem)
$\frac{5}{2}$	^2D	$\frac{5}{2}\ \frac{1}{2}$	$^3D\ ^1D$	(0—178)
		$\frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$	^1S	
			$^3\bar{P}$	(12 073—12 154)
			^1D	
			$^3\bar{F}$	(4 802— 4 987)
			^1G	
		$\frac{5}{2}\ \frac{3}{2}$	$^3P\ ^1P$	(29 736—29 823)
			$^3\bar{D}\ ^1\bar{D}$	(27 917—28 160)
			$^3F\ ^1F$	(27 444—27 841)
$\frac{1}{2}$	^2S	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	^1S	
		$\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}$	$(^3D\ ^1D)$	
		$\frac{1}{2}\ \frac{3}{2}$	$^3P\ ^1P$	(39 002—39 345)

Wir betrachten das Triplettsystem. Da die 3_3- und 4_1-Bahnen ($n = 3$, $k = \frac{5}{2}$ und $n = 4$, $k = \frac{1}{2}$) ungefähr gleich stark gebunden sind, die 4_2-Bahn ($k = \frac{3}{2}$) schwächer, so erwarten wir als tiefsten Term entweder ^3D $(\frac{5}{2}\ \frac{1}{2})$ oder einen der vermutlich nahe bei einander liegenden Terme $^3\overline{P}$ und $^3\overline{F}$ $(\frac{5}{2}\ \frac{5}{2})$. Diese drei müssen jedenfalls die tiefsten Terme

[1]) Da $k = \frac{1}{2}\ \frac{5}{2}$ mit $k = \frac{3}{2}\ \frac{5}{2}$ nach der Heisenbergschen Regel kombinieren kann und wir $D(\frac{1}{2}\ \frac{5}{2})$ ungestrichen ließen, müssen auch $P(\frac{3}{2}\ \frac{5}{2})$ und $F(\frac{3}{2}\ \frac{5}{2})$ ungestrichen bleiben, während $D(\frac{3}{2}\ \frac{5}{2})$ überstrichen werden muß.

[2]) M. A. Catalan, l. c. Die Terme sind vom tiefsten Term ab gerechnet.

des Triplettsystems sein. Höher müssen die drei zusammengehörigen Terme ^3P $^3\overline{D}$ ^3F $(\frac{5}{2}\ \frac{3}{2})$ und der Term ^3P $(\frac{1}{2}\ \frac{3}{2})$ liegen.

Dieses hier beschriebene Spektrum ist nun genau das empirisch bekannte Triplettsystem. Das Termschema ist in Fig. 1 angegeben[1]), die Verbindungslinien sind beobachtete Kombinationen.

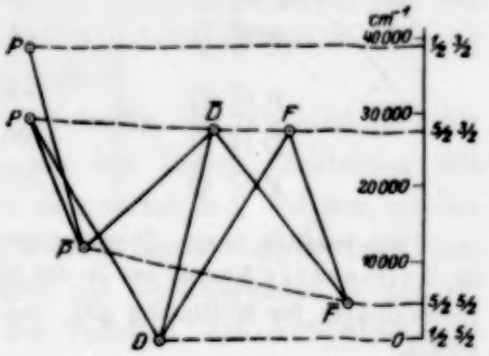


Fig. 1. Termschema des Sc^+.

Der Term ^3D $(\frac{1}{2}\ \frac{5}{2})$ ist der Grundterm des ganzen Spektrums. Die Regel, daß bei gleichen Quantenzahlen der Tripletterm tiefer liegt als der Singuletterm, gilt mit geringfügigen Ausnahmen im ganzen periodischen System[2]). Wir werden auch bei Sc bis Ni die Regel, daß der Term höchster Multiplizität bei gleichen k-Werten am tiefsten liegt, stets bestätigt finden. Ebenso scheint die Tatsache, daß von Termen gleicher k und r die Terme mit größerem l tiefer liegen, eine allgemeinere Regel zu sein.

Die beobachteten Triplettaufspaltungen geben uns nach Deutung der Terme die Möglichkeit, die von Heisenberg[3]) angegebene Formel

$$j(j+1)\left[c_1\frac{k_1^2-k_2^2+l^2-\frac{1}{4}}{6\,k_1(l^2-\frac{1}{4})}+c_2\frac{k_2^2-k_1^2+l^2-\frac{1}{4}}{6\,k_2(l^2-\frac{1}{4})}\right]$$

für die Termwerte in einem Triplett nachzuprüfen. k_1 und k_2 sind die k-Werte der beiden Elektronen; c_1 und c_2 sind den Elektronenbahnen eigentümliche Konstanten, und zwar ist $\frac{4}{3}c_1$ $(\frac{4}{3}c_2)$ die (relativistische) Aufspaltung, die ein k_1 (k_2)-Elektron allein hervorrufen würde. Wenn ein k gleich $\frac{1}{2}$ ist, verschwindet das entsprechende Glied in der Formel, wir brauchen daher c nur für $k=\frac{3}{2}$ und $k=\frac{5}{2}$ zu berechnen. Aus den Aufspaltungen 110 und 68 des Termes ^3D $(\frac{1}{2}\ \frac{5}{2})$ folgt $c(\frac{5}{2})\approx 135$; aus den Aufspaltungen 230, 113 des Terms ^3P $(\frac{1}{2}\ \frac{3}{2})$ folgt $c(\frac{3}{2})\approx 255$. Wenn wir vernachlässigen, daß die c noch von der effektiven Quantenzahl abhängen[4]), so können wir die Aufspaltung der übrigen Terme berechnen und erhalten.

---

[1]) Nach Meggers, Kiess, Walters jr., l. c.

[2]) Man vergleiche die Triplett- und Singuletterme der Erdalkalien und von Zn, Cd und Hg.

[3]) W. Heisenberg, l. c.

[4]) c geht mit $\frac{1}{n_{\text{eff}}^3}$; eine Berücksichtigung dieses Einflusses wäre auch nur genähert möglich, da wir die absoluten Termwerte nicht kennen.

Tabelle 2. Aufspaltungen im Sc^+.

Term	Aufspaltung berechnet	Aufspaltung beobachtet
$P\,(\frac{5}{2}\ \frac{5}{2})$	71, 36	53, 27
$F\,(\frac{5}{2}\ \frac{5}{2})$	142, 107	104, 81
$P\,(\frac{5}{2}\ \frac{3}{2})$	−8, −4	82, 6
$D\,(\frac{5}{2}\ \frac{3}{2})$	146, 98	140, 104
$F\,(\frac{5}{2}\ \frac{3}{2})$	247, 185	239, 159

Wir erhalten einige Übereinstimmung. Genauer ist sie kaum zu verlangen, da Heisenbergs Formel nur in der gleichen Näherung gilt, mit der die bekannte Intervallregel für Multipletts gilt, und diese ist z. B. bei $^3P(\frac{5}{2}\ \frac{3}{2})$ sehr schlecht erfüllt.

Ehe wir Anwendungen auf andere Spektren machen können, müssen wir allgemein untersuchen, was aus dem Zustand (R, L) eines positiven Ions wird, wenn wir ein neues Elektron mit gegebenem k hinzufügen.

Die Multiplizität $(2R)$ des Ions spaltet in die beiden benachbarten Multiplizitäten auf, und der Vektor k wird zu dem Vektor L des Ions addiert. Statt der ganzzahligen Werte $|L-k| \ldots L+k$ werden dabei die halbzahligen Werte $|L-k|+\frac{1}{2} \ldots L+k-\frac{1}{2}$ genommen. Aus einem Term (R, L) des Ions entstehen bei Hinzufügung eines Elektrons (k) alle Terme (r, l), wo $r = R \pm \frac{1}{2}$ ist und l die halbzahligen Werte $|L-k|+\frac{1}{2}$, $|L-k|+\frac{3}{2} \cdots L+k+\frac{1}{2}$ durchläuft.

Aus einem Sextett-D-Term (^6D) entstehen z. B. bei Hinzufügung eines Elektrons mit $k = \frac{1}{2}$ die Terme ^5D, ^7D, mit $k = \frac{3}{2}$ die Terme

$$^5P\ ^5\overline{D}\ ^5F, \quad ^7P\ ^7\overline{D}\ ^7F,$$

mit $k = \frac{5}{2}$ die Terme

$$^5S\ ^5\overline{P}\ ^5D\ ^5\overline{F}\ ^5G, \quad ^7S\ ^7\overline{P}\ ^7D\ ^7\overline{F}\ ^7G.$$

Im Falle äquivalenter Elektronen sind nach Pauli noch Einschränkungen zu machen. Aus dem Paulischen Prinzip, daß keine zwei Elektronen die gleichen Werte von n, k_1, k_2, m_1 oder n, k_1, m_1, m_2 haben können[1]), folgt zunächst die Regel: Wenn im Ion ein Term (R, L) verboten ist, so sind alle nach der oben angegebenen Vorschrift daraus ab-

[1]) W. Pauli jr., l. c. n ist die Hauptquantenzahl, k_1 ist unser k,

$$k_2 = k_1 \pm \tfrac{1}{2}\ (\neq 0),$$

m_1 gibt die Stellung in einem äußeren Feld an und geht in die Landésche g-Formel ein, m_2 gibt die Energie in einem starken Magnetfeld.

geleiteten Terme (r, l) des neutralen Atoms ebenfalls verboten, ganz gleich, welcher Art das hinzukommende Elektron ist. Das Umgekehrte, daß im Falle des Vorkommens von (R, L) auch alle abgeleiteten Terme (r, l) auftreten, gilt nur dann, wenn das hinzukommende Elektron mit keinem vorhandenen gleiches n und k_1 hat. Man sieht ferner ein, daß die Hinzufügung von zwei Elektronen in äquivalenten Bahnen mit $k = \frac{1}{2}$ an Zahl und Art der Terme gar nichts ändert.

Auf Grund dieser Regeln ist nur notwendig, die Möglichkeiten für solche Anordnungen zu untersuchen, die aus lauter Elektronen mit gleichem n und k_1 bestehen. Man kann dies so machen, daß man zu den gegebenen Werten der k_1 alle mit dem Paulischen Prinzip verträglichen Möglichkeiten für m_1 und m_2 aufschreibt, die Resultierenden $\overline{m}_1$ und $\overline{m}_2$ ausrechnet und zu diesen mit Hilfe der Tabellen der Aufspaltung in starken Feldern[1]) die Werte von r, l und j aufsucht[2]). Für äquivalente Bahnen mit $k = \frac{3}{2}$ (n_2-Elektronen nach Bohr) ergeben sich dabei folgende Terme:

Tabelle 3. Terme bei äquivalenten $\frac{3}{2}$-Elektronen.

Zahl der Elektronen	Terme
1	^2P
2	^1S ^1D ^3P
3	^2P ^2D ^4S
4	^1S ^1D ^3P
5	^2P
6	^1S

In der Tabelle spricht sich der von Pauli angegebene und begründete Satz aus, daß eine bestimmte Elektronenanordnung dieselben Terme liefert, wie eine andere, bei der die besetzten Stellen mit den freien Stellen vertauscht sind. Da die Elektronenschale mit $k = \frac{3}{2}$ im ganzen 6 Elektronen enthalten kann, sind die Anordnungen mit 1 und 5, mit 2 und 4 Elektronen einander gleichwertig. Ferner sieht man auch eine gewisse Reziprozität zwischen 1 und 3, 3 und 5 Elektronen, entsprechend der Untergruppe zu 4 Elektronen.

[1]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **16**, 161, 1923.

[2]) Anm. bei der Korrektur. Ein kürzlich von Goudsmit (ZS. f. Phys. **32**, 794, 1925) angegebenes Verfahren ist im wesentlichen mit dem hier angegebenen identisch.

Tabelle 4. Terme bei äquivalenten $\frac{5}{2}$-Elektronen.

Zahl der Elektronen	Terme
1	^2D
2	^1S ^1D ^1G ^3P ^3F
3	^2D ^2P ^2D ^2F ^2G ^2H ^4P ^4F
4	^1S ^1D ^1F ^1G ^1J ^3P ^3D ^3F ^3H ^5D
5	^2D ^2P ^2D ^2F ^2G ^2H ^4P ^4F ^2D ^2F ^2G ^2J ^4D ^4G ^6S
6	^1S ^1D ^1F ^1G ^1J ^3P ^3D ^3F ^3H ^5D
7	^2D ^2P ^2D ^2F ^2G ^2H ^4P ^4F
8	^1S ^1D ^1G ^3P ^3F
9	^2D
10	^1S

Für äquivalente Bahnen mit $k = \frac{5}{2}$ (n_s-Elektronen) ergeben sich die Terme der Tabelle 4. Sie sind so angeordnet, daß die bestehenden Reziprozitäten deutlich werden.

Die Spektra einer kleinen Periode.

Die Tabelle 3 der Terme, die bei äquivalenten Elektronen mit $k = \frac{3}{2}$ möglich sind, bildet den Schlüssel zum Verständnis der Spektra einer kleinen Periode, also der Elemente Li bis Ne oder Na bis Ar oder auch Cu bis Kr, Ag bis X, Au bis Nt. Nach Stoner[1]) werden die ersten zwei Elektronen außerhalb der Edelgasschale in Bahnen mit $k = \frac{1}{2}$ gebunden, die nächsten sechs in Bahnen mit $k = \frac{3}{2}$. Das gibt auf Grund des oben angegebenen Verzweigungssatzes und der Tabelle 3 folgende tiefsten Terme (Tabelle 5); sie entsprechen natürlich den von Pauli[2]) angegebenen.

Die Spektra der ersten drei Elemente der Periode sind schon lange gedeutet und mit Tabelle 5 in Einklang. In der vierten Spalte des periodischen Systems sind einige Terme des Si, Sn und Pb be-

[1]) C. Stoner, Phil. Mag. 48, 719, 1924.

[2]) W. Pauli jr., l. c.

kannt. Wir überlegen uns zunächst theoretisch den Bau eines solchen Spektrums. Tabelle 6 gibt diejenigen Terme, die aus dem Grundterm

Tabelle 5.

Element	k	Grundterme
11 Na	$\frac{1}{2}$	^2S
12 Mg	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	^1S
13 Al	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}$	^2P
14 Si	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}$	$^3P\ ^1D\ ^1S$
15 P	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}$	$^4S\ ^2D\ ^2P$
16 S	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}$	$^3P\ ^1D\ ^1S$
17 Cl	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}$	^2P
18 Ar	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}$	^1S

des Funkenspektrums (bei C und Si bekannt), aus ^2P mit der Elektronenanordnung $k = \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}$ durch Hinzufügung eines Elektrons entstehen. Bei $k = \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}$ treten die in Klammern gesetzten Terme nur auf, wenn die beiden $\frac{3}{2}$-Elektronen nicht äquivalent sind. Die letzte Spalte der Tabelle geht uns vorläufig noch nichts an.

Tabelle 6.

Si^+		Si		
k	Term	k	Term	Terme bei McLennan und Shaver
$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}$	^2P	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}$	$(^3\bar{S})$	
			^3P	$V_5\ V_4\ V_3$ (64 275—64 051)
			$(^3\bar{D})$	
			$^1\bar{S}$	V_1 (48 880)
			(^1P)	
			$^1\bar{D}$	V_2 (57 975)
		$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{1}{2}$	$^3\bar{P}$	$mp' = H_1\ H_2\ H_3$ (24 592—24 320)
			$^1\bar{P}$	$mS = H_4$ (23 283)
		$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{5}{2}$	$^3\bar{P}$	
			^3D	$3d = H_5\ H_6\ H_7$ (18 998—18 953)
			$^3\bar{F}$	
			$^1\bar{P}$	
			^1D	D bei Fowler
			$^1\bar{F}$	

Wir erwarten als tiefste Terme die zu $k = \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}$ gehörigen, dann die Terme mit $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{1}{2}$, dann die mit $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{5}{2}$ (dies ist ja auch die Reihenfolge bei Al, Ga, In, Tl).

Im Si-Spektrum sind von Mc Lennan und Shaver[1]) sowie von Fowler[2]) einige Terme festgestellt. Wir erblicken in den fünf tiefsten Termen von Mc Lennan und Shaver unsere Terme $^3P\ ^1\overline{D}\ ^1\overline{S}$ $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2})$; die beiden nächst höheren sind offenbar $^3\overline{P}$ und $^1\overline{P}$ $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{1}{2})$, der nächste Term und der ^1D-Term von Fowler sind ^3D und ^1D $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{5}{2})$. Dann kommen höhere Serienglieder. Die Fig. 2 gibt die Lage der Terme.

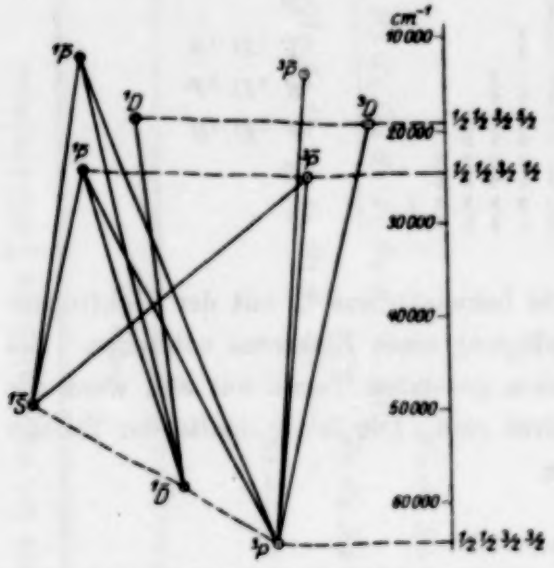


Fig. 2. Termschema des Si.

In Sn gibt es fünf tiefe Terme, die nach H. Sponer[3]) die inneren Quantenzahlen 0, 1, 2, 2, 0 haben. Sie sind unser $^3P\ ^1\overline{D}\ ^1\overline{S}$. Im Pb sind vier davon mit Sicherheit festgestellt. Die Zuordnung der übrigen Terme läßt sich nicht ohne Willkür angeben.

In der fünften Spalte ist sehr wenig bekannt. Die Termangaben von Ruark, Mohler, Foote, Chenault[4]) weisen wenigstens beim Sb auf fünf Grundterme mit den Quantenzahlen 2, 2, 1, 3, 2 hin[5]), wie sie von Pauli erwartet sind. Die fünf Paulischen Terme sind unsere Terme $^4S\,(j = 2)$, $^2D\,(j = 2{,}3)$, $^2\overline{P}\,(j = 1{,}2)$.

In der sechsten Spalte können wir unsere Vermutung genau nachprüfen. Von den Grundtermen des $O^+(S^+ \ldots)$ nehmen wir ^4S als tiefsten an, entsprechend der Regel, daß unter Termen mit gleichen k der Term höherer Multiplizität tiefer liegt. Aus ihm entstehen durch Hinzufügung eines weiteren Elektrons folgende Terme (der in Klammern gesetzte ^5P-Term kommt nur als höherer Term vor).

---

[1]) J. C. Mc Lennan u. W. W. Shaver, Trans. Roy. Soc. Canada **18**, 1, 1924.

[2]) A. Fowler, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **225**, 1, 1925.

[3]) H. Sponer, ZS. f. Phys. **32**, 19, 1925.

[4]) A. E. Ruark, F. L. Mohler, P. D. Foote, R. L. Chenault, Scient. Pap. Bur. of Stand. **19**, 463, 1924.

[5]) Ich verdanke diese Zahlen Frl. H. Sponer, die sie aus den Kombinationen geschlossen hat.

Genau ein solches Triplett- und Quintettsystem ist empirisch bekannt[1]); der tiefste Term ist ein ^3P-Term, ein ähnlich tiefer ^5P-Term ist nicht festgestellt.

Tabelle 7.

O^+		O	
k	Term	k	Term
$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}$	^4S	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}$	(^5P) ^3P
		$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{1}{2}$	^5S ^3S
		$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{5}{2}$	^5D ^3D

Über die Spektra der Halogene ist kaum etwas bekannt. Wir erwarten einen ^2P-Term als Grundterm, im übrigen Dublett- und Quartettterme. Da diese Terme alle schon höher liegen, dürfte die Wechselwirkung der äußeren Elektronen untereinander schon recht klein geworden sein, und es ist möglich, daß das Heisenbergsche Schema III, dem ja unsere Methode entspricht, schon keine angemessene Darstellung mehr gibt.

Künstlich wird nun unsere Darstellung beim Spektrum eines Edelsgases. Das Neonspektrum ist gut bekannt (Paschen) und von Landé[2]) (entsprechend Heisenbergs Schema I) in ein System gebracht. Dieses System hat nur einen Schönheitsfehler. Der tiefste Term, der durch Elektronenstoßversuche von Hertz[3]) nachgewiesen ist, muß bei ihm ein p-Term sein, da das letzte Elektron in einer Bahn mit $k = \frac{3}{2}$ gebunden wird. Nun hat Jordan[4]) gezeigt, daß man diesem Term die innere Quantenzahl 0 (in Landéscher Normierung $\frac{1}{2}$) geben muß, daß also von dem p-Triplett ($j = 0, 1, 2$) ein Teil ausfällt[5]).

Auf Grund unserer Überlegungen ergibt nun die abgeschlossene Schale mit $k = \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}$ einen ^1S-Term mit $j = 0$. Die übrigen Terme gibt Tabelle 8, die zugleich die verschiedenen Bezeichnungen

---

[1]) O. Laporte (auf Grund von Untersuchungen von Hopfield), Naturwiss. **12**, 598, 1924.

[2]) A. Landé, Phys. ZS. **22**, 417, 1921; ZS. f. Phys. **17**, 292, 1923.

[3]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **18**, 307, 1923.

[4]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **31**, 877, 1925.

[5]) Anm. bei der Korrektur. Die hier folgende Anordnung der Neonterme zu Quantentabellen r und l gibt schon S. Goudsmit in der oben erwähnten Arbeit.

Tabelle 8. Neon.

k	j	Landé	Paschen	Unsere Bezeichnung	Erwarteter g-Wert	Empirischer g-Wert für $n = 2$
$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\quad \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{1}{2}$	1	$n_{11}^{\overline{1}\overline{3}35}$	s_2	^1P	1	1,03
	0 1 2	$n_{10}^{\overline{1}\overline{3}35}$ $n_{11}^{1\overline{3}\overline{3}5}$ $n_{12}^{13\overline{3}\overline{5}}$	s_3 s_4 s_5	^3P	$\frac{0}{0}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$	$\frac{0}{0}$ 1,46 1,50
$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\quad \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}$	0	$n_{20}^{\overline{1}\overline{3}35}$	p_1	^1S	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$
	1	$n_{21\,b}^{\overline{1}\overline{3}35}$	p_5	^1P	1	0,99
	2	$n_{22\,b}^{1\overline{3}\overline{3}5}$	p_8	^1D	1	1,14
	1	$n_{21\,b}^{1\overline{3}\overline{3}5}$	p_{10}	^3S	2	1,98
	0 1 2	$n_{20}^{1\overline{3}\overline{3}5}$ $n_{21\,a}^{\overline{1}\overline{3}35}$ $n_{22}^{\overline{1}\overline{3}35}$	p_3 p_2 p_4	^3P	$\frac{0}{0}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$	$\frac{0}{0}$ 1,34 1,30
	1 2 3	$n_{21\,a}^{1\overline{3}\overline{3}5}$ $n_{22\,a}^{1\overline{3}\overline{3}5}$ $n_{23}^{1\overline{3}\overline{3}5}$	p_7 p_6 p_9	^3D	$\frac{1}{2}$ $\frac{7}{6}$ $\frac{4}{3}$	0,67 1,23 1,33
$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\quad \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{5}{2}$	1	n_{31}	$d,\ s_1$	^1P	1	
	2	n_{32}		^1D	1	
	3	n_{33}		^1F	1	
	0 1 2	n_{30} n_{31} n_{32}		^3P	$\frac{0}{0}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$	
	1 2 3	n_{31} n_{32} n_{33}		^3D	$\frac{1}{2}$ $\frac{7}{6}$ $\frac{4}{3}$	
	2 3 4	n_{32} n_{33} n_{34}		^3F	$\frac{3}{2}$ $\frac{13}{12}$ $\frac{5}{4}$	

nebeneinander stellt (die beiden letzten Spalten gehen uns vorläufig nichts an). Bei den tiefsten s-Termen ($2s_2$ $2s_3$ $2s_4$ $2s_5$) von Paschen gibt unsere Überlegung noch die richtige Anordnung der Terme: $2s_2$ liegt etwas höher (38041 cm^{-1}) als die drei nahe beieinander liegenden Terme s_3 s_4 s_5 (39111, 39470, 39888). Hier ist eben die Wechselwirkung der äußeren Elektronen untereinander noch nicht klein gegen die relativistische Wechselwirkung. Für diese Terme gibt unsere Überlegung (das Heisenbergsche Schema III) auch genähert die richtigen Zeeman-Aufspaltungen. Die sechste Spalte der Tabelle 8 gibt die nach Landés gewöhnlicher g-Formel bestimmten g-Werte; die letzte Spalte gibt die von Back[1]) festgestellten empirischen g-Werte.

Bei den tiefsten p-Termen ($2p$) von Paschen gibt unsere Überlegung nur ungefähr die richtige Anordnung. Die Zuordnung der einzelnen p-Terme zu unseren SPD-Termen ist zunächst gar nicht eindeutig. Es lassen sich aber die empirischen Terme im Einklang mit ihrer inneren Quantenzahl so zuordnen, daß die g-Werte aus Landés Formel mit den empirischen einigermaßen übereinstimmen. Diese Zuordnung ist in der Tabelle 8 gewählt[2]).

Unsere Überlegungen über das Neon bestätigen die Erwartung, daß bei niedrigen Termen, wo der Relativitätseinfluß klein ist gegen die Wechselwirkung der äußeren Elektronen, Heisenbergs Schema III die richtige Anordnung der Terme gibt; für die höheren Terme, wo die Wechselwirkung klein wird gegen den Einfluß der Relativität, gibt Heisenbergs Schema I die richtige Anordnung. Man sieht auch die wesentliche Verschiedenheit in der Bedeutung der beiden Seriengrenzen bei Neon und etwa bei Ca. Beim Neon entsprechen sie dem Dublett des Ne^+, im Ca zwei Termen des Ca mit verschiedenem n und k.

Die Grundterme der Bogen- und Funkenspektra von Kalium bis Kupfer.

Der Grundterm des K und des Ca^+ entspricht der Elektronenbahn mit $k = \frac{1}{2}$; im Grundterm des Ca haben wir die Werte $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$; im Grundterm des Sc^+ fanden wir oben die Werte $\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$.

Das beim Übergang vom Sc^+ zum Sc hinzukommende dritte Elektron wird im Grundzustande entweder in einer 4_1- oder 3_3-Bahn gebunden sein. Im ersten Falle erhalten wir die k-Werte $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$; das gibt

[1]) Siehe E. Back und A. Landé, Zeeman-Effekt und Multiplettstruktur, Berlin 1925, S. 185.

[2]) Die Tripletts ^3P und ^3D sind dann partiell verkehrt.

einen ^2D-Term. Im zweiten Falle erhalten wir die k-Werte $\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$ und die Terme $^2S\ ^2D\ ^2G$, $^4\overline{P}\ ^4\overline{F}$; wenn die oben aufgestellte Regel richtig ist, daß die Terme höherer Multiplizität und ebenso die Terme mit größerem l tiefer liegen, so erhalten wir $^4\overline{F}$ als Grundterm. Von diesen beiden Möglichkeiten der Anlagerung des dritten Elektrons außerhalb der Argonschale ist die eine beim Sc, die andere beim Ti^+ verwirklicht. Sc hat ^2D, Ti^+ hat $^4\overline{F}$ als Grundterm. Zwischen Sc und Ti^+ besteht somit ein ähnliches Verhältnis wie zwischen Ca und Sc^+: Bei gleicher Elektronenzahl hat das Funkenspektrum eine 3_3-Bahn mehr als das Bogenspektrum. Der Grund ist offenbar der, daß bei höherer Kernladung der Unterschied des Kraftfeldes vom Coulombschen Felde geringer wird und damit die Terme wasserstoffähnlicher werden; im Coulombfelde ist die 3_3-Bahn fester gebunden als die 4_1-Bahn.

Gehen wir zur Bindung des vierten Elektrons über (Ti, V^+), so erhalten wir aus $\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$ (^4F) die Anordnung $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$, d. h. den Term ^3F, oder die Anordnung $\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$, d. h. die Terme $^3P\ ^3\overline{D}\ ^3F\ ^3\overline{G}\ ^3H$, $^5P\ ^5F$. Nach unserer Regel wäre im letzteren Falle ^5F der tiefste. Die Natur hat wieder beide Möglichkeiten verwirklicht; wir finden ^3F als Grundterm des Ti und ^5F als Grundterm des V^+.

Wir vermuten jetzt, daß es so weiter geht. Wir machen also die Annahme, daß der Grundterm des Bogenspektrums von einer Anordnung herrührt, die außerhalb der Ar-Schale zwei Elektronen mit $k = \frac{1}{2}$ und sonst lauter Elektronen mit $k = \frac{5}{2}$ hat. Wir machen weiter die Annahme, daß im Grundzustande des Funkenspektrums ein Elektron mit $k = \frac{1}{2}$ und die übrigen mit $k = \frac{5}{2}$ gebunden sind. Drittens nehmen wir wie oben an, daß bei gleichen Quantenzahlen die Terme höherer Multiplizität tiefer liegen und unter diesen der Term mit größtem l der tiefste ist. Die Tabelle 9 gibt die so bestimmten Werte von k und die daraus mit Hilfe der oben aufgestellten Verzweigungsregel und der Tabelle 4 gewonnene Annahme für den Grundterm. Die letzte Spalte enthält den aus dem beobachteten Spektrum gewonnenen Grundterm[1]).

Unsere Erwartung zeigt sich erfüllt bis auf zwei Ausnahmen. Cr hat einen ^7S-Term und Cu einen ^2S-Term (es hat ja ein alkaliähnliches Spektrum). Der ^7S-Term von Cr kann nur von der An-

[1]) Die Grundterme der Bogenspektra sind fast alle durch Absorptionsversuche gestützt. Die Grundterme der Funkenspektra sind weniger sicher, sie sind von Meggers, Kiess, Walters jr. aus dem „raies ultimes" und aus dem bisher bekannten Termschema bestimmt.

Tabelle 9.

Element	Vermutete Elektronenanordnung	Vermuteter Grundterm	Beobachteter Grundterm
19 K	$\frac{1}{2}$	^2S	^2S
20 Ca	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	^1S	^1S
21 Sc	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$	^2D	^2D
22 Ti	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$	^3F	^3F
23 V	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$	^4F	^4F
24 Cr	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$	^5D	^7S
25 Mn	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$	^6S	^6S
26 Fe	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$	^5D	^5D
27 Co	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$	^4F	^4F
28 Ni	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$	^3F	^3F
29 Cu	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$	^2D	^2S
30 Zn	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$	^1S	^1S
Ca^+	$\frac{1}{2}$	^2S	^2S
Sc^+	$\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$	^3D	^3D
Ti^+	$\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$	^4F	^4F
V^+	$\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$	^5F	^5F
Cr^+	$\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$	^6D	^6D
Mn^+	$\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$	^7S	^7S
Fe^+	$\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$	^6D	^6D
Co^+	$\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$	^5F	
Ni^+	$\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$	^4F	
Cu^+	$\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$	^3D	
Zn^+	$\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$	^2S	^2S

ordnung $\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{5}{2}$ herrühren, wie es beim Mn^+ der Fall ist[1]). Der ^2S-Term des Cu rührt natürlich von einem Elektron mit $k = \frac{1}{2}$ und der abgeschlossenen Zehnerschale mit $k = \frac{5}{2}$ her. Von diesen Ausnahmen abgesehen, liefert unsere Annahme die empirisch bekannte Reziprozität zwischen dem Anfang und dem Ende der Gruppe Sc bis Ni: Ti entspricht Ni, V entspricht Co; ferner die den Untergruppen entsprechende Reziprozität: Ti entspricht V, Co entspricht Ni, Sc^+ entspricht Cr^+. Weiter

[1]) Mo hat ebenfalls ^7S als Grundterm. Nach einer eben erschienenen Notiz von O. Laporte (Naturwissensch. **13**, 627, 1925) liegt aber bei W eine Komponente von ^5D tiefer als ^7S (Anm. bei der Korrektur).

erhalten wir eine Erklärung für die Beziehung zwischen Bogen- und Funkenspektrum. Das Funkenspektrum eines Elements gleicht hier nicht dem Bogenspektrum des vorangehenden Elements; der Grundterm ist vielmehr bis auf die Multiplizität der Grundterm des Bogenspektrums desselben Elements. Fragt man umgekehrt, ob aus den empirisch bekannten Grundtermen die hier angegebene Elektronenanordnung folgt, so ist zu sagen: Unter Benutzung der oben angegebenen Regel über die Termlage erhält man alle Anordnungen eindeutig; nur der ^4F-Term des Co kann mit $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, siebenmal $\frac{5}{2}$ und mit $\frac{1}{2}$, achtmal $\frac{5}{2}$ (vgl. Ni^+) erhalten werden. In der Tat hat Co zwei tiefliegende ^4F-Terme.

Bohr gibt eine Tabelle der Besetzungszahlen der einzelnen Quantenbahnen im periodischen System[1]). Wir können diese Tabelle für die Elemente Sc bis Ni vervollständigen. Wenn wir die Verteilung auf die Untergruppen im Sinne von Stoner vornehmen, erhalten wir Tabelle 10.

Tabelle 10. Besetzungszahlen der Elektronengruppen.

	1_1	2_1 2_2	3_1 3_2 3_3	4_1 4_2
18 Ar	2	2 6	2 6 —	— —
19 K	2	2 6	2 6 —	1 —
20 Ca	2	2 6	2 6 —	2 —
21 Sc	2	2 6	2 6 1	2 —
22 Ti	2	2 6	2 6 2	2 —
23 V	2	2 6	2 6 3	2 —
24 Cr	2	2 6	2 6 5	1 —
25 Mn	2	2 6	2 6 5	2 —
26 Fe	2	2 6	2 6 6	2 —
27 Co	2	2 6	2 6 7	2 —
28 Ni	2	2 6	2 6 8	2 —
29 Cu	2	2 6	2 6 10	1 —
30 Zn	2	2 6	2 6 10	2 —
31 Ga	2	2 6	2 6 10	2 1

Die Spektra von Scandium bis Kupfer.

Wir versuchen jetzt die übrigen bekannten Terme der Elemente von Sc bis Ni zu deuten. Dazu bilden wir uns rein theoretisch das zu erwartende Termschema und vergleichen es dann mit dem empirischen. Als tiefste Terme erwarten wir die der Anordnung $(n-2)$mal $\frac{5}{2}$, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$ und der Anordnung $(n-1)$mal $\frac{5}{2}$, $\frac{1}{2}$; von diesen dürften wieder diejenigen tiefer liegen, die aus tieferen Termen des Funkenspektrums durch Hinzufügung eines Elektrons mit $k = \frac{1}{2}$ oder $\frac{5}{2}$ entstehen. Von den Termen

[1]) N. Bohr und D. Coster, l. c., Tabelle 1.

der Anordnung $(n-1)$ mal $\frac{5}{2}$, $\frac{1}{2}$ beschränken wir uns ferner auf die, die aus dem tiefsten Term der Anordnung $(n-1)$ mal $\frac{5}{2}$ durch Hinzufügung eines Elektrons mit $k = \frac{1}{2}$ entstehen. Die bisherigen Terme kombinieren nicht miteinander. Als höhere Terme, die mit diesen kombinieren, erwarten wir die zu den Anordnungen $(n-2)$ mal $\frac{5}{2}$, $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ und $(n-1)$ mal $\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$ gehörenden. Von diesen sind wieder die bevorzugt, die aus tieferen Termen der Anordnung $(n-2)$ mal $\frac{5}{2}$, $\frac{1}{2}$ bzw. $(n-1)$ mal $\frac{5}{2}$ entstehen.

1. Scandium. Wir erwarten als tiefe Terme die, die aus ^3D $(\frac{1}{2}\ \frac{5}{2})$ des Sc^+ entstehen; sie sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11.

Sc^+		Sc		
k	Term	k	Term	Beobachteter Term
$\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}$	^3D	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{5}{2}$	^2D	bei Sc vorhanden
		$\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$	$^4\overline{P}\ ^2\overline{P}$	—
			$^4\overline{F}\ ^2\overline{F}$	$^4\overline{F}$ bei Sc (?) und Ti^+
				$^2\overline{F}$ „ Ti^+

Von diesen sind ^2D und vielleicht ^4F bekannt, beim Ti^+ $^4\overline{F}$ und $^2\overline{F}$[1]). Für die Deutung der höheren Terme sind zu wenig Anhaltspunkte vorhanden. Vor allem kann man nicht eindeutig angeben, welches höhere Serienglieder sind.

Die Deutung des tiefsten bekannten Quartetterms im Sc als $^4\overline{F}$ $(\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2})$ erscheint unsicher angesichts der Tatsache, daß seine Aufspaltung im Vergleich zu der von ^2D $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{5}{2})$ zu klein ist, wenn man die Werte mit der Heisenbergschen Formel vergleicht (das eine Elektron mit $k = \frac{1}{2}$ kann außer Betracht bleiben). Berechnet man sich jedoch die Aufspaltungen von $^2\overline{F}$ und $^4\overline{F}$ $(\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2})$ des Ti^+, so erhält man für den Komponentenabstand von $^2\overline{F}$ den doppelten Betrag wie für das mittlere der drei Intervalle von $^4\overline{F}$. Dies stimmt gut zu den empirischen Werten 269 und 132 der mittleren Intervalle.

2. Titan. Der tiefste Term des Ti^+ war ein ^4F $(\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2})$-Term. Weitere tiefe Terme sind vermutlich ^4P, ^2F, ^2P $(\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2})$ und ^2D $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{5}{2})$. Als tiefe metastabile Terme des Ti erwarten wir die hieraus durch Hinzufügung eines Elektrons mit $k = \frac{1}{2}$ oder $\frac{5}{2}$ entstehenden. Sie sind in Tabelle 12 angegeben. Da aus ^2F, ^2P, ^2D außer den schon anderweit abgeleiteten Termen ^3F und ^3P nur Singuletterme entstehen und das Singulettsystem nicht bekannt ist, lassen wir sie weg.

[1]) M. A. Catalan, l. c.; H. Meggers, C. C. Kiess, F. M. Walters jun., l. c.

Tabelle 12.

Ti^+		Ti		
k	Term	k	Term	Empirischer Term
$\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$	^4F	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$	^3F	0— 387
		$\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$	^5F	6 170—6 456
			^5F	11 145—11 390
$\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$	^4P	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$	^3P	8 050— 8 216

Diese vier Terme sind in der Tat die vier tiefsten Terme des empirischen Schemas [1]). Von V^+ sind $^5F\,(\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2})$ und $^3F\,(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2})$ bekannt

Wir können die Verhältnisse der Aufspaltungen von $^3F\,(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2})$ und $^3P\,(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2})$ nach Heisenbergs Formel berechnen. Die Intervalle zwischen $^3P\,(j=0)$ und $^3P\,(1)$, $^3P(1)$ und $^3P(2)$, $^3F(2)$ und $^3F(3)$, $^3F(3)$ und $^3F(4)$ verhalten sich danach wie 1:2:3:4. Die empirischen Werte sind 56, 110, 170, 217.

An höheren Termen mit $\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{3}{2}$ entstehen aus $^4F\,(\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2})$ die Terme $^5D\,^5\overline{F}\,^5G$ und $^3D\,^3\overline{F}\,^3G$, aus $^4P\,(\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2})$ die Terme $^3D\,^3\overline{F}\,^3G$ und $^1D\,^1\overline{F}\,^1D$. An Termen mit $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{3}{2}$ erhalten wir aus $^2D\,(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{5}{2})$ die Terme $^3\overline{P}\,^3D\,^3\overline{F}$ und $^1\overline{P}\,^1D\,^1\overline{F}$. Wir sehen im Termschema solche Gruppen angedeutet. Die Zuordnung läßt sich aber nicht eindeutig machen; vor allem ist die Ordnung der Terme in Serien nicht ohne Willkür ausführbar.

Die Tatsache, daß zu einer Konfiguration (z. B. $\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{3}{2}$) mehrere Terme mit gleichem r und l gehören können, spricht sich im empirischen Termschema darin aus, daß mehrere Terme fast gleiche Aufspaltungen haben; vgl. die Aufspaltungen 126, 98; 126, 93 und 166, 120; 161, 116.

3. Vanadium. Als tiefste Terme erwarten wir die, die aus ^5F und $^5P\,(\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2})$ des V^+ entstehen. Aus ^3F und $^3P\,(\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2})$ entstehen keine neuen Quartetterme.

Genau diese Terme sind auch festgestellt [s. letzte Spalte [2])]. Die Terme $^6\overline{D}$ und $^4\overline{D}$ finden wir auch im Cr^+.

An höheren Termen $\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{3}{2}$ entstehen aus ^5F und $^3F\,(\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2})$ die Terme $^6D\,^6\overline{F}\,^6G$, $^4D\,^4\overline{F}\,^4G$, $^4D\,^4\overline{F}\,^4G$, $^2D\,^2\overline{F}\,^2G$. Aus ^5P und $^3P\,(\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2})$ entstehen $^6S\,^6\overline{P}\,^6D$, $^4S\,^4\overline{P}\,^4D$, $^4S\,^4\overline{P}\,^4D$, $^2S\,^2\overline{P}\,^2D$. Solche Gruppen treten im Termschema auf, z. B. $D^2\,\overline{F}^1\,G^1$, $D^3\,\overline{F}^3\,G^2$; die Zuordnung zu den erwarteten Termen ist aber noch nicht eindeutig möglich. Auch aus

[1]) C. C. Kiess und H. K. Kiess, l. c. Die Termwerte sind vom Grundterm aus gezählt.

[2]) K. Bechert und L. A. Sommer, l. c.

^3F ($\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$) entstehen Gruppen $^4D\ ^4\overline{F}\ ^4G$ und $^2D\ ^2\overline{F}\ ^2G$. Zu irgendwelchen der hier genannten Gruppen gehören auch die höheren Terme $^4\overline{P}\ ^4D\ ^4\overline{F}$, $^6\overline{P}\ ^6F$, die im Cr^+ festgestellt sind.

Tabelle 13.

V+		V		
k	Term	k	Term	Empirischer Term (Bechert u. Sommer)
$\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$	^5F	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$	^4F	F^1 (0— 553)
		$\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$	$^6\overline{D}$	$\bar{d}^1$ (2112—2425)
			$^4\overline{D}$	$\overline{D}^1$ (8413—8716)
$\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$	^5P	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$	^4P	P^2 (9545—4825)

4. Chrom. Aus dem Term ^6D ($\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$) des Cr^+ entstehen die Terme der Tabelle 14 (^4D liefert keine neuen Quintetterme).

Tabelle 14.

Cr^+		Cr (Mo)			
				Term bei	
k	Term	k	Term	Gieseler (Cr)	Catalan (Mo)
$\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$	^6D	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$	^5D	d^5 (7750 —8307)	d^a (10966 —12346)
		$\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$	^7S	s^7 (0)	s (0)
			^5S	s^5 (7593)	s^a (10647)

Diese sind die drei tiefsten Terme des Cr- und des Mo-Spektrums[1]). Im Spektrum des Mn^+ ist ein tiefer ^7S- und ^5S-Term nachgewiesen.

Der Term ^6D ($\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$) des Cr^+ gibt an höheren Termen ($\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{3}{2}$) des Cr folgende: $^7P\ ^7\overline{D}\ ^7F$, $^5P\ ^5\overline{D}\ ^5F$. Empirisch sind aber (abgesehen von höheren Seriengliedern) vier Quintett-P-, zwei oder drei Quintett-D- und zwei Septett-P-Terme bekannt. Den zweiten ^7P-Term kann man nur aus einem Sextetterm des Cr^+ erhalten; dafür kommt nur ^6S ($\frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$) in Frage. Aus ihm entstehen ein ^7P- und ein ^5P-Term. Aus dem Term ^4D ($\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}$) des Cr^+ endlich können die Terme $^5P\ ^5\overline{D}\ ^5F$ ($\frac{1}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{3}{2}$) entstehen. Eine eindeutige Zuordnung der empirischen Terme zu den

[1]) H. Gieseler, l. c.; M. A. Catalan, An. Soc. Esp. d. Fis. y Quim. 21, 213, 1923; vgl. auch das in Fußnote 1, S. 361 über das W gesagte.

abgeleiteten ist aber nicht möglich. Ebenso lassen sich die beiden bekannten Seriengrenzen nicht ganz ohne Willkür erklären.

5. Mangan. Aus ^7S des Mn^+ entstehen die Terme ^6S ($\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, 5 mal $\frac{5}{2}$) und ^6D ($\frac{1}{2}$, 6 mal $\frac{5}{2}$). Sie sind die beiden tiefsten Terme des Mn-Spektrums. Da beim Mn viele höhere Serienglieder bekannt sind, sind in Tabelle 15 auch die Terme angegeben, die nur in höheren Gliedern auftreten, wo das äußere Elektron keinem anderen äquivalent ist; solche Terme sind in Klammern gesetzt. Außerdem sind die Terme mit $\frac{3}{2}$- und $\frac{7}{2}$-Elektronen angegeben.

Tabelle 15.

Mn^+		Mn		
k	Term	k	Term	Empirische Terme
$\frac{1}{2}$, 5 mal $\frac{5}{2}$	^7S	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, 5 mal $\frac{5}{2}$	(^8S)	— 20497 9771 ∽6000 ∽3000
			^6S	59932
		$\frac{1}{2}$, 5 mal $\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$	^8P	41222–41525 ∽12000 ∽7200
			^6P	35123–35146 9838–10049
		$\frac{1}{2}$, 6 mal $\frac{5}{2}$	(^8D)	— 13219 7225 4554
			^6D	42300–42885
		$\frac{1}{2}$, 5 mal $\frac{5}{2}$, $\frac{7}{2}$	^8F	∽7000 ∽4000
			^6F	

Vergleichen wir hiermit das empirische Termschema [1]), so erkennen wir die Serie der ^6S-Terme, der ^8P-Terme und der ^8F-Terme. Von ^6P ist das erste Glied und wahrscheinlich ein zweites vorhanden; von ^6D ist ebenfalls ein Glied vorhanden. Weiter ist eine Serie ^6S und ^8D sehr gut bekannt; sie gehören zu den Anordnungen $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, 5 mal $\frac{5}{2}$ und $\frac{1}{2}$, 6 mal $\frac{5}{2}$, wo das letzte Elektron jetzt in einer höheren (und daher keiner anderen äquivalenten) Bahn läuft. Vorläufig ungedeutet sind die Terme ^6P bei 24200 und 14800, die beiden $^6\overline{D}$-Terme und der ^6F-Term (für 5 mal $\frac{5}{2}$, $\frac{1}{2}\,\frac{7}{2}$ liegt er zu tief). Sie könnten zum Teil zur Anordnung $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, 5 mal $\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$ gehören, die gerade $^6P\,{}^6\overline{D}\,{}^6F$ liefert.

6. Eisen. Die aus ^6D und ^4D des Fe^+ entstehenden Terme gibt Tabelle 16.

[1]) Am besten zu übersehen in der Fig. 145 bei A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Auflage, S. 702. Braunschweig 1924. Da mir kein vollständiges Verzeichnis der Termwerte zur Verfügung stand, habe ich oben teilweise abgerundete Werte eingesetzt.

Tabelle 16.

Fe^+		Fe		
k	Term	k	Term	Term bei Laporte
$\frac{1}{2}$, 6mal $\frac{5}{2}$	^6D	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, 6mal $\frac{5}{2}$	^5D	d^1 (0—978)
		$\frac{1}{2}$, 7mal $\frac{5}{2}$	$^5\overline{P}$	$\bar{p}^1$ (175 550—17 927)
			$^5\overline{F}$	$\bar{f}^1$ (6 928— 8 155)
$\frac{1}{2}$, 6mal $\frac{5}{2}$	^4D	$\frac{1}{2}$, 7mal $\frac{5}{2}$	$^3\overline{F}$	$\overline{F}^1$ (11 976—12 968)

Es sind dies die vier tiefsten der bekannten Terme[1]). An höheren Termen entstehen aus ^6D ($\frac{1}{2}$, 6mal $\frac{5}{2}$) die Terme ^7P $^7\overline{D}$ ^7F und ^5P $^5\overline{D}$ ^5F ($\frac{1}{2}$, 6mal $\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$). Aus ^4D ($\frac{1}{2}$, 6mal $\frac{5}{2}$) entstehen ^5P $^5\overline{D}$ ^5F und ^3P $^3\overline{D}$ ^3F. Solche Gruppen sind im Triplett-, Quintett und Septettsystem bekannt. Im Triplettsystem ist außerdem noch ein $\overline{G}$-Term, im Quintettsystem ein $\overline{S}$- und ein $\overline{G}$-, zwei P-, zwei $\overline{D}$- und ein F-Term vorhanden. Man kann sie entstanden erklären aus ^4F ($\frac{1}{2}$, 6mal $\frac{5}{2}$) und ^4P ($\frac{1}{2}$, 7mal $\frac{5}{2}$). Aus ^4F entsteht $^5\overline{D}$ ^5F $^5\overline{G}$, $^3\overline{D}$ ^3F $^3\overline{G}$; aus ^4P entsteht $^5\overline{S}$ ^5P $^5\overline{D}$, $^3\overline{S}$ ^3P $^3\overline{D}$. Alle diese Terme gehören zur gleichen Anordnung $\frac{1}{2}$, 6mal $\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$. Dem entspricht die fast gleiche Aufspaltung der beobachteten ^5P-Terme untereinander, der $^5\overline{D}$- und ^5F-Terme. Unerklärt bleibt dann noch ein (bei Laporte als zweifelhaft angegebener) ^5P-Term.

Außerdem enthält das Termschema noch Terme, die wahrscheinlich höhere Serienglieder sind. So können wir δ als ^7D ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, 6mal $\frac{5}{2}$); d^2 und d^3 nach Gieseler und Grotrian[2]) als ^5D ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, 6mal $\frac{5}{2}$) und $\bar{f}^2$ als ^5F ($\frac{1}{2}$, 7mal $\frac{5}{2}$) deuten.

7. Kobalt. Aus den Termen ^5F ^5P ^3F und ^3P ($\frac{1}{2}$, 7mal $\frac{5}{2}$) entstehen die Terme der Tabelle 17.

Von diesen acht tiefsten Termen sind die sechs in der letzten Spalte angegebenen bekannt[3]). Die zwei noch bekannten F-Terme φ^1 und f^2 lassen sich zwanglos als höhere Serienglieder ^6F und ^4F deuten. Wir erhalten (nach einer Rydbergformel) als absoluten Termwert von ^4F (Grundterm) etwa die Wellenzahl 70000 ($n_{\text{eff}} = 1{,}25$). Alle anderen bekannten Terme sind Gruppen D $\overline{F}$ G im Dublett-, Quartett- und Sextettsystem. Die tiefsten davon dürften die aus ^5F ($\frac{1}{2}$, 7mal $\frac{5}{2}$) entstehenden sein,

[1]) O. Laporte, l. c. Siehe auch die Fig. 144 bei A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Auflage, S. 700.

[2]) H. Gieseler und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **25**, 165, 1924.

[3]) M. A. Catalan und K. Bechert, l. c.

Tabelle 17.

Co^+		Co		
k	Term	k	Term	Term bei Catalan u. Bechert
$\frac{1}{2}$, 7mal $\frac{5}{2}$	^5F	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, 7mal $\frac{5}{2}$	^4F	f^1 (0—1809)
		$\frac{1}{2}$, 8mal $\frac{5}{2}$	^4P ^4F	p^3 (15 183—16 196) f^2 (3 482— 5 075)
$\frac{1}{2}$, 7mal $\frac{5}{2}$	^5P	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, 7mal $\frac{5}{2}$	^4P	p^1 (13 795—14 399)
$\frac{1}{2}$, 7mal $\frac{5}{2}$	^3F	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, 7mal $\frac{5}{2}$	^2F	F^1 (7442—8461)
		$\frac{1}{2}$, 8mal $\frac{5}{2}$	^2P ^2F	
$\frac{1}{2}$, 7mal $\frac{5}{2}$	^3P	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$, 7mal $\frac{5}{2}$	^2P	P^1? (16 471)

nämlich $^6D\ ^6\overline{F}\ ^6G$, $^4D\ ^4\overline{F}\ ^4G$. Wir erkennen darin $\delta^1\ \overline{\varphi}^1\ \gamma^1$ und $d^1\ \bar{f}^1\ g^1$. (Sie sind in der Figur bei Catalan und Bechert durch gestrichelte Linien verbunden.) Dann dürften die aus ^3F ($\frac{1}{2}$, 7mal $\frac{5}{2}$) entstehenden kommen, also $^4D\ ^4\overline{F}\ ^4G$ und $^2D\ ^2\overline{F}\ ^2G$. Wir haben sie vielleicht in $d^2\ \bar{f}^2\ g^2$ und $D^1\ \overline{F}^1\ G^1$ vor uns. Für die Erklärung der nächsten beiden Gruppen müßte man eine andere Anordnung des Co^+ heranziehen: es muß z. B. noch einen zweiten ^3F-Term ($\frac{1}{2}$, 7mal $\frac{5}{2}$) des Co^+ geben, und der würde gerade die verlangten Terme liefern. Diese Deutung ist natürlich ziemlich unsicher.

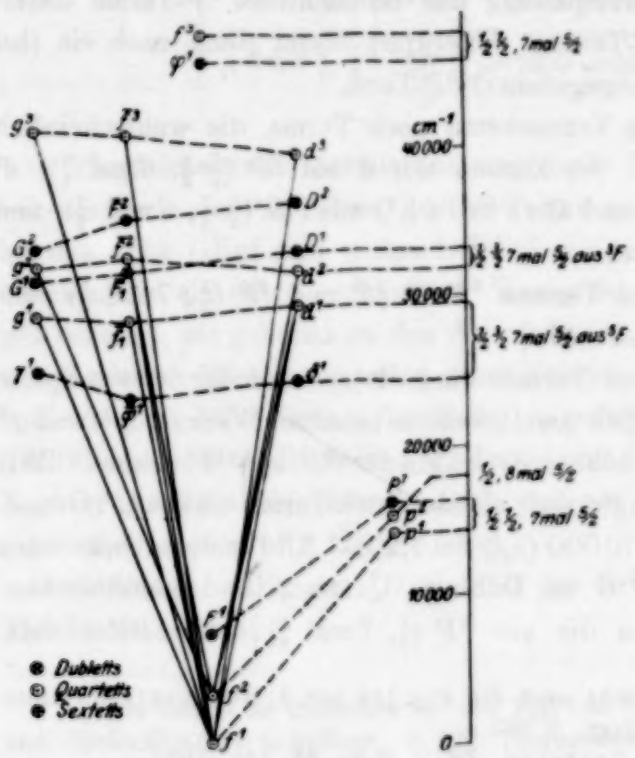


Fig. 3. Termschema des Co.

Wir geben hier noch einmal das Termschema wieder, wie es Catalan

und Bechert angegeben haben, und schreiben die k-Werte der Elektronen hinzu.

8. Nickel. Die tiefsten Terme, die aus ^4F, ^4P und ^2F ($\frac{1}{2}$, 8mal $\frac{5}{2}$) sowie aus $^2\bar{D}$ (9mal $\frac{5}{2}$) des Ni^+ entstehen, sind in Tabelle 18 zusammengestellt. ^2P ($\frac{1}{2}$, 8mal $\frac{5}{2}$) und ^4F ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, 7mal $\frac{5}{2}$) geben keine davon verschiedenen Terme.

Tabelle 18.

Ni^+		Ni		
k	Term	k	Term	Term bei Bechert und Sommer
$\frac{1}{2}$, 8mal $\frac{5}{2}$	^4F	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, 8mal $\frac{5}{2}$	^3F	f^1 (0—2216)
		$\frac{1}{2}$, 9mal $\frac{5}{2}$	$^3\bar{D}$	$\bar{d}^1$ (204—1712)
$\frac{1}{2}$, 8mal $\frac{5}{2}$	^2F	$\frac{1}{2}$, 9mal $\frac{5}{2}$	$^1\bar{D}$	$\bar{D}^1$ (3409)
$\frac{1}{2}$, 8mal $\frac{5}{2}$	^4P	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, 8mal $\frac{5}{2}$	^3P	p^1 (16 709—17 117)
9mal $\frac{5}{2}$	$^2\bar{D}$	10mal $\frac{5}{2}$	$^1\bar{S}$	$\bar{S}^1$ (15 728)

Die angegebenen Terme sind empirisch festgestellt[1]). Außer diesen ist noch ein metastabiler Term $\bar{D}^1$ vorhanden, den wir nicht deuten können. Möglicherweise entsteht er aus einem anderen Term des Ni^+. In der Gegend, wo die Terme der Anordnungen $\frac{1}{2}$, 8mal $\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$ und 9mal $\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$ zu erwarten sind, sind eine Anzahl Terme bekannt, die aber nicht zu einer sicheren Zuordnung ausreichen. In noch höherer Lage findet sich ein $^3\bar{D}$- und ein $^1\bar{D}$-Term ($\bar{d}^2$ und $\bar{D}^2$). Unter der Annahme, daß es höhere Serienglieder sind (zu $\bar{d}^1$ und $\bar{D}^1$), erhalten wir als absoluten Wert des tiefsten Terms etwa 62 000. In der gleichen Gegend liegen zwei ^1F-Terme (F^1 und F^2). Sie können zu den Anordnungen $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, 8mal $\frac{5}{2}$ und $\frac{1}{2}$, 9mal $\frac{5}{2}$ gehören (das äußere Elektron ist jetzt keinem anderen äquivalent).

9. Kupfer. Wie wir oben zeigten, entspricht der Grundterm ^2S des Cu-Spektrums der Anordnung $\frac{1}{2}$, 10mal $\frac{5}{2}$, während man bei Fortsetzung des bisherigen Schemas einen ^2D-Term mit $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, 9mal $\frac{5}{2}$ erwarten sollte (reziprok zum Sc). Die in Serien geordneten Terme des alkali-

[1]) K. Bechert und A. L. Sommer, l. c. Die beiden Autoren haben mir freundlicherweise erlaubt, in die Arbeiten vor dem Erscheinen im Druck Einsicht zu nehmen.

ähnlichen Cu-Spektrums gehören zu den Anordnungen 10mal $\frac{5}{2}$, k, wo k die Werte $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ ... hat. Man wird aber auch die Terme zu erwarten haben, die entstehen, wenn zu $\frac{1}{2}$, 9mal $\frac{5}{2}$ ein weiteres Elektron hinzutritt. Die tiefsten unter ihnen sind folgende (Tabelle 19):

Tabelle 19.

Cu^+		Cu	
k	Term	k	Term
$\frac{1}{2}$, 9mal $\frac{5}{2}$	^3D	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, 9mal $\frac{5}{2}$	^2D
		$\frac{1}{2}$, 9mal $\frac{5}{2}$ $\frac{3}{2}$	^4P ^2P $^4\overline{D}$ $^2\overline{D}$ ^4F ^2F

Wir erwarten also noch Dublett- und Quartetterme. ^2D dürfte etwas oberhalb von $1\,^2S$ liegen und die übrigen angegebenen Terme etwas oberhalb von $2\,^2P$. Bekannt sind einige Kombinationen mit einem Term x, der der Zeemanaufspaltung nach die eine Komponente eines D-Dubletts ist[1]). Er liegt an einer Stelle, wo man den ^2D-Term erwarten könnte ($x = 49\,064$, $1s = 62\,306$). N. Bohr[2]) gibt auch die andere Komponente eines ^2D-Terms an.

Verhältnisse in den anderen großen Perioden. Ganz entsprechende Verhältnisse wie bei den Elementen von Sc bis Ni sind bei den Elementen von Y bis Pd und von La bis Pt zu erwarten, wo die Schale der 4_3- und 5_3-Elektronen ausgebaut wird. Wir haben oben schon das Mo-Spektrum erwähnt, das dem Cr-Spektrum sehr ähnlich ist. Weiter hat Sommer[3]) im Rh-Spektrum einen ^4F-Term als Grundterm festgestellt (wie im Co).

Sehr interessant wäre die Analyse des Spektrums einer seltenen Erde. Bei den Elementen Ce bis Cp findet nach der Annahme von Bohr die Anlagerung der 4_4-Elektronen ($k = \frac{7}{2}$) statt. Wir vermuten danach für die ersten Elemente der mit Cs beginnenden Periode die in Tabelle 20 angegebenen Anordnungen der äußeren Elektronen im Grundzustand. Die letzte Spalte der Tabelle 20 gibt die dazugehörigen Terme. Unter ihnen muß der Grundterm sein. Wenn die von Sc bis Ni erfüllten

[1]) F. Paschen und R. Götze, Seriengesetze der Linienspektren, Berlin 1922, S. 68.

[2]) N. Bohr, Ann. d. Phys. **71**, 228, 1923.

[3]) L. A. Sommer, l. c.

Regeln über die Lage der Terme auch hier gelten, ist der mit größtem l und größtem r der tiefste (er ist unterstrichen)[1]).

Tabelle 20.

	k	Tiefe Terme
55 Cs	$\frac{1}{2}$	^2S
56 Ba	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	^1S
57 La	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$	^2D
58 Ce	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$	^3P $^3\bar{D}$ ^3F $^3\bar{G}$ $\underline{^3H}$ ^1P $^1\bar{D}$ ^1F $^1\bar{G}$ ^1H
59 Pr	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{7}{2}$	^4P . . . $\underline{^4K}$ $^2\bar{S}$ . . . ^2M

Wir hätten also schon beim Ce recht viele metastabile tiefe Terme zu erwarten, von denen vielleicht ^3H der tiefste ist.

In der vorliegenden Arbeit sind die tieferen Terme in den Spektren einiger Elemente zu Quantenzahlen zugeordnet und damit bestimmten Elektronenanordnungen zugeschrieben. Die Zuordnung mag vielleicht bei dem einen oder anderen Term noch falsch sein. Im ganzen aber ist auch für die verwickelten Spektren der Zusammenhang hergestellt zwischen dem Bau des Spektrums und der Stellung des Elements im periodischen System. Die bisher scheinbar bestehenden Widersprüche zwischen den empirischen Spektren (insbesondere von Sc bis Ni) und ihrer Deutung im Sinne Bohrs sind damit beseitigt.

Herrn W. Heisenberg bin ich für das fördernde Interesse an dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

[1]) Die Bezeichnungen $HJKLM$ entsprechen den Werten $l = \frac{11}{2}$ $\frac{13}{2}$ $\frac{15}{2}$ $\frac{17}{2}$ $\frac{19}{2}$. In einer folgenden Arbeit werden die Magnetisierungszahlen der Ionen der seltenen Erden untersucht. Sie geben eine Stütze für obige Annahme.

Zur Kenntnis des lichtelektrischen Primärstromes in Kristallen[1]).

Von **W. Flechsig** in Göttingen.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juni 1925.)

Die Arbeit enthält Messungen über die Zeitdauer lichtelektrischer Primärströme in Kristallen. Untersucht werden Diamant, klare Zinkblende, verunreinigte Zinkblende, Zinnober und mit Röntgenlicht gelbbraun verfärbtes NaCl. Die Zeitmessung erfolgt in der Hauptsache durch Beobachtung der lichtelektrischen Ströme in elektrischen Wechselfeldern von rechteckiger Kurvenform, gelegentlich auch mit photographischer Registrierung eines Einfadenelektrometers. Fragestellungen und Ergebnisse sind in § 1 kurz zusammengefaßt.

§ 1. Fragestellung und Zusammenfassung. Diese Arbeit behandelt vier verschiedene Fragen:

1. Gudden und Pohl hatten in ihren Untersuchungen über lichtelektrische Leitung in Kristallen von Anfang an die Auffassung vertreten, daß der primäre Vorgang in einer trägheitslosen Abwanderung von Elektronen bestehe[2]). Sie nennen diesen Vorgang den negativen Primärstrom. Bei hinreichend tiefen Temperaturen haben sie in einigen Kristallen den negativen Primärstrom allein beobachten können. Ihre Messungen waren anfänglich mit einem Stoßgalvanometer, später mit einem Einfadenelektrometer ausgeführt worden. Es war gesichert, daß Einsatz und Schluß des negativen Primärstromes in weniger als 0,1 Sek. erfolgen. — Jetzt wird dieser obere Grenzwert auf 10^{-4} Sek. heruntergesetzt.

2. Weiterhin hatten Gudden und Pohl gezeigt, daß der Abwanderung der Elektronen im negativen Primärstrom das Einrücken von Ersatzelektronen folgt. Dieser als positiver Primärstrom bezeichnete Vorgang kann sowohl durch thermische Bewegung wie Bestrahlung mit langwelligem Licht bewirkt werden. In Einzelfällen läßt sich der positive Primärstrom durch hinreichend tiefe Temperaturen so niedrig halten, daß praktisch nur der negative Primärstrom allein übrigbleibt. Darauf beruhen die unter 1. genannten Untersuchungen. Im allgemeinen aber fehlt die zeitliche Trennung von negativem und positivem Primärstrom, beide überlagern sich. Diesen Fall haben Gudden und Pohl besonders ausführlich am NaCl untersucht. Ihre Beobachtungsmethode läßt aber keine einwandfreie Trennung beider Primärstromanteile mehr zu, sobald der

[1]) Göttinger Dissertation.

[2]) ZS. f. Phys. **6**, 248, § 3, 1921.

positive Primärstrom schon wenige Sekunden nach dem trägheitslosen Einsatz des negativen Primärstromes merkliche Werte erreicht. — Hier wird der trägheitsfreie Einsatz des negativen Primärstromes auch in solchen Fällen abgetrennt, in denen der thermisch ausgelöste positive Primärstrom schon nach Bruchteilen einer Sekunde hohe Werte erreicht.

3. Neuerdings haben Gudden und Pohl wahrscheinlich gemacht, daß die gleichen Vorgänge, die den positiven Primärstrom auslösen, also thermische Bewegung und langwelliges Licht, auch Elektronen wieder beweglich machen können, die an irgendwelchen Hindernissen hängengeblieben sind[1]). — Es gelingt, weitere Beobachtungen beizubringen, die diese Auffassung stützen.

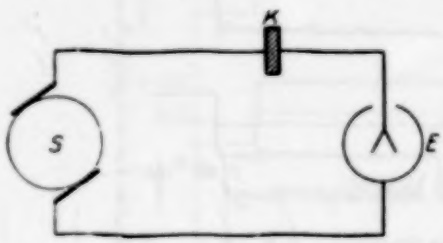


Fig. 1.

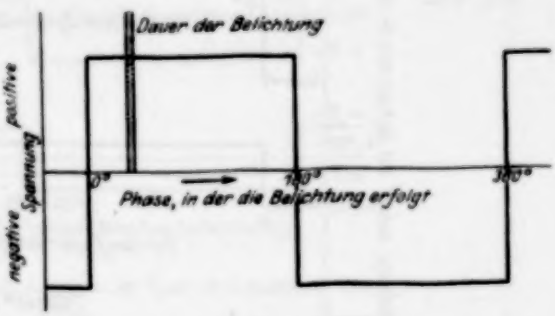


Fig. 2.

4. Endlich fehlte es bisher an Messungen, innerhalb welcher Zeit ein positiver Primärstrom einsetzt, wenn er nicht thermisch, sondern durch langwellige Bestrahlung ausgelöst wird. Gudden und Pohl haben es trotz ihrer lichtelektrischen Deutung der Ultrarotwirkung nicht gewagt, aus ihren Beobachtungen auf einen Einsatz mit sehr geringer Trägheit zu schließen[1]). — Meine Messungen zeigen, daß sich der Einsatz mindestens in weniger als 0,1 Sek. abspielt.

§ 2. Erste Frage: In welcher Zeit nach Schluß der Belichtung hat die Elektrizitätsbewegung im negativen Primärstrom ihr Ende erreicht? Nach § 1 liegen die Bedingungen für diese Aufgabe dann am einfachsten, wenn sich die beiden Anteile des Primärstromes zeitlich völlig voneinander trennen lassen. Bei Zimmertemperatur ist dieser Fall beim Diamanten[2]) und Steinsalz gegeben. Die thermische Auslösung des positiven Primärstromanteiles erfolgt so langsam, daß praktisch der negative Anteil allein vorhanden ist.

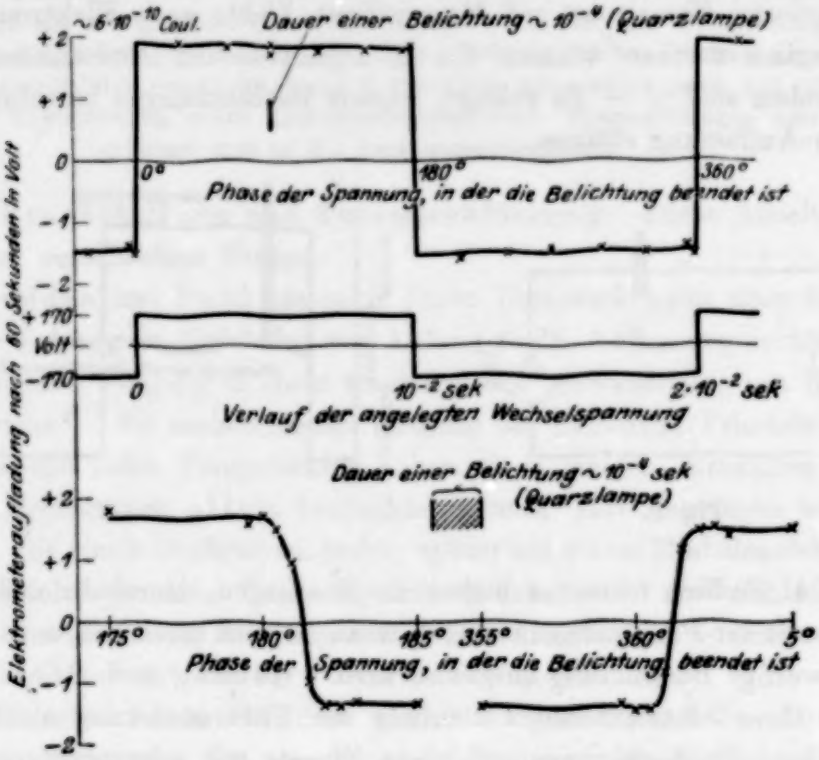
---

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **31**, 651, 1925.
[2]) Dieselben, ebenda **16**, 170, § 7, 1923.

Das Untersuchungsverfahren wird durch die Fig. 1 und 2 schematisch erläutert. In Fig. 1 ist K der Kristall, E ein Einfadenelektrometer und S ein rotierendes Schaltwerk. Dieses legt erstens eine rechteckige Wechselspannung an den Kristall, wie sie in Fig. 2 angedeutet ist. Zweitens läßt es während jeder Periode in einer zuvor einstellbaren Phase kurzdauernde Belichtungen auf den Kristall treffen. Alle technischen Einzelheiten sind hinten in § 6 angeführt, hier handelt es sich nur um

Fig. 3 a.

Fig. 3 b.



Diamant. $T = 20^0$. Kristalldicke 1 mm.

das Prinzip: Fließt der negative Primärstrom J_{p-} nur während der Belichtung, ist also die Laufzeit der Elektronen gegenüber der Belichtungszeit zu vernachlässigen, so muß das Vorzeichen der Elektrometeraufladung synchron mit der Wechselspannung wechseln, wenn man die Phase, in der die Belichtung erfolgt, über eine ganze Periode variiert.

Fig. 3a gibt ein Beispiel für Diamant. Die Aufladung des Elektrometers gleicht der reckteckigen Kurvenform der Wechselspannung[1]). Der wichtigste Teil der Kurve ist die Umgebung der beiden Feldwechsel.

[1]) Auf die schwache Neigung der horizontalen Stücke kommen wir in Anm. 1 auf S. 378 zurück.

Diese Stücke sind in der Fig. 3b noch einmal in vergrößertem Maßstabe dargestellt.

Fig. 4a und b geben in entsprechender Weise die Messungen an NaCl bei etwa 30 Grad.

Man entnimmt den Fig. 3 und 4, daß der Übergang von einem Höchstwert der Elektrometeraufladung zu dem des entgegengesetzten Vorzeichens genau die Zeit erfordert, während der die Belichtung des Kri-

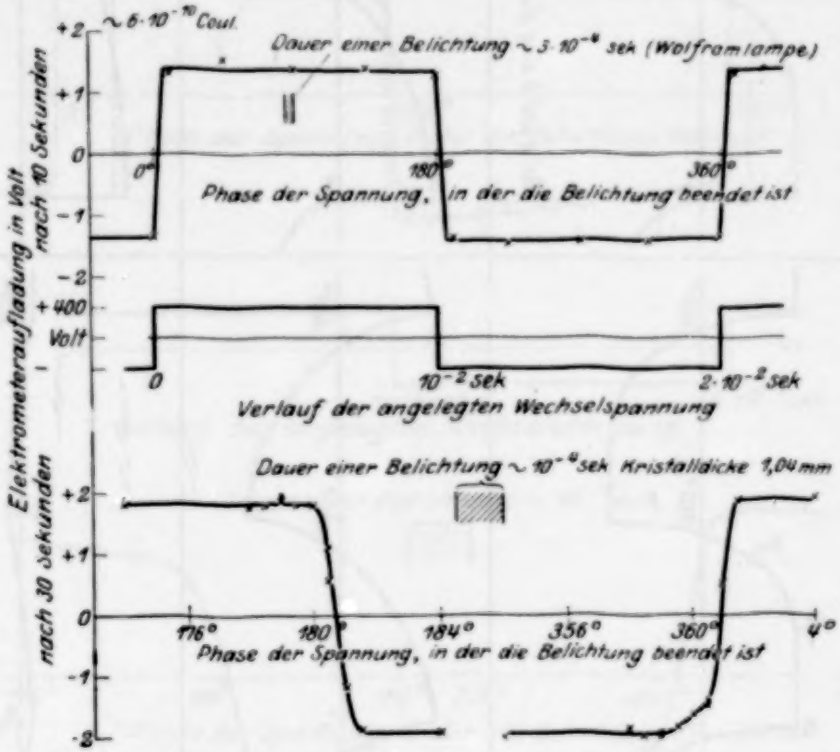


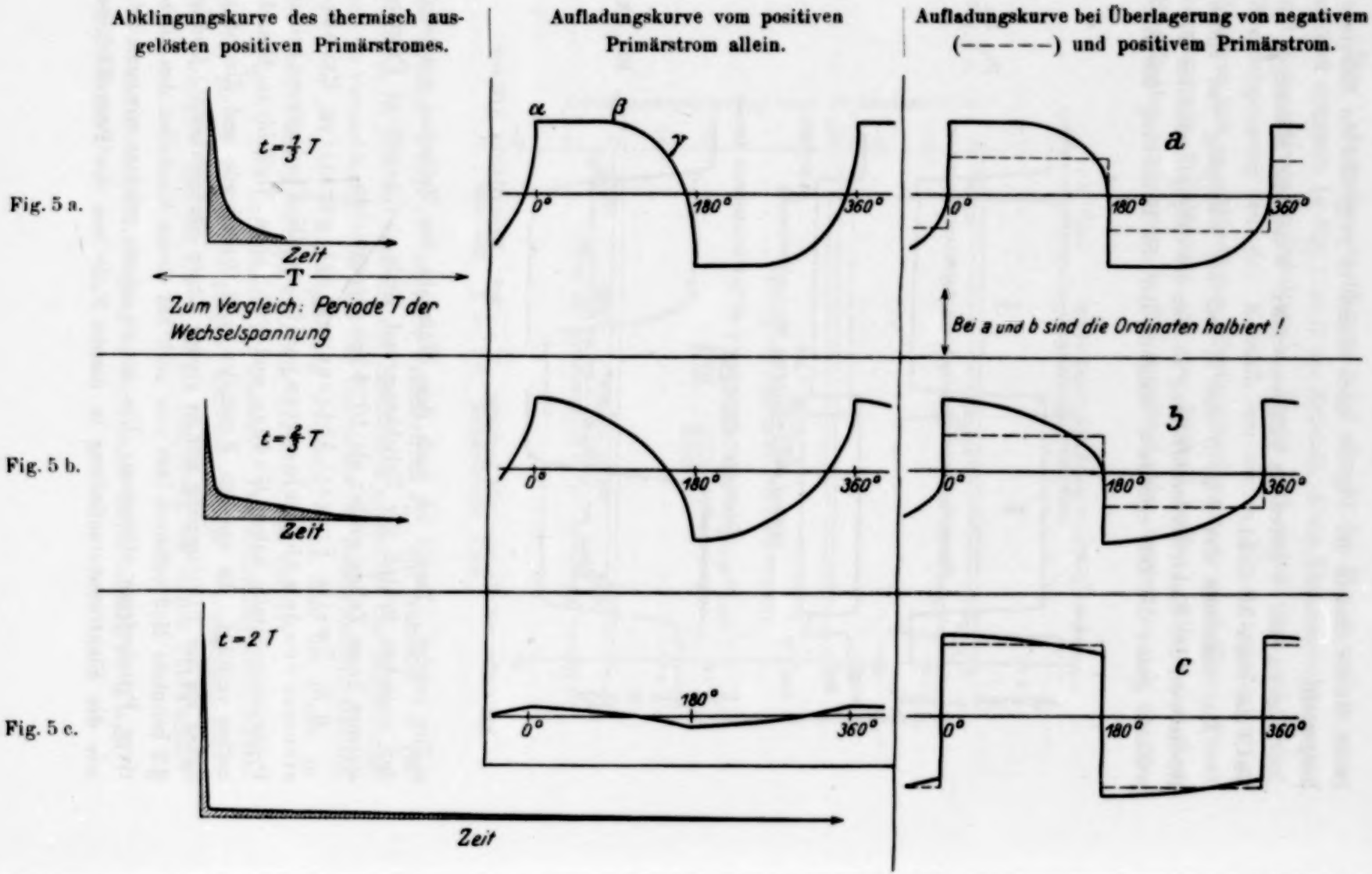
Fig. 4a.

Fig. 4b.

Steinsalz, mit Röntgenlicht verfärbt. $T = 30^0$. Kristalldicke 3,08 mm.

stalles erfolgt. Damit ist nach dem Maßstabe der Zeitachse erwiesen, daß zwischen Schluß der Belichtung und Ende des negativen Primärstromes keine Zeiten größer als 10^{-4} Sek. verstreichen.

§ 3. Zweite Frage: Abtrennung des negativen Primärstromes von dem übergelagerten positiven. Die Überlagerung beider Primärstromanteile haben Gudden und Pohl beim NaCl bis in Einzelheiten verfolgt. In anderen Kristallen, z. B. Zinkblende und Zinnober, haben sie die Überlagerung nur in großen Zügen nachgewiesen. Das in § 2 benutzte Meßverfahren läßt nun auch bei diesen Kristallen den negativen Primärstrom abtrennen. Um das zu zeigen, erörtern wir zunächst, wie die Elektrometeraufladung in diesem Falle von der Periodendauer


Abklingungskurve des thermisch ausgelösten positiven Primärstromes.
Aufladungskurve vom positiven Primärstrom allein.
Aufladungskurve bei Überlagerung von negativem (– – – – –) und positivem Primärstrom.
Fig. 5 a.
Fig. 5 b.
Fig. 5 c.
t = 1/3 T
t = 2/3 T
t = 2 T
Zeit
T
Zum Vergleich: Periode T der Wechselspannung
α
β
γ
0°
180°
360°
a
b
c
Bei a und b sind die Ordinaten halbiert!

der rechteckigen Wechselspannung und der Phase, in der die Belichtung erfolgt, abhängen wird. Wir brauchen dazu irgend eine Annahme über den zeitlichen Verlauf des positiven Anteils. Im Anschluß an frühere Messungen von Gudden und Pohl wählen wir den in Fig. 5 erste Spalte angedeuteten Verlauf, den man durch eine Summe von Exponentialfunk-

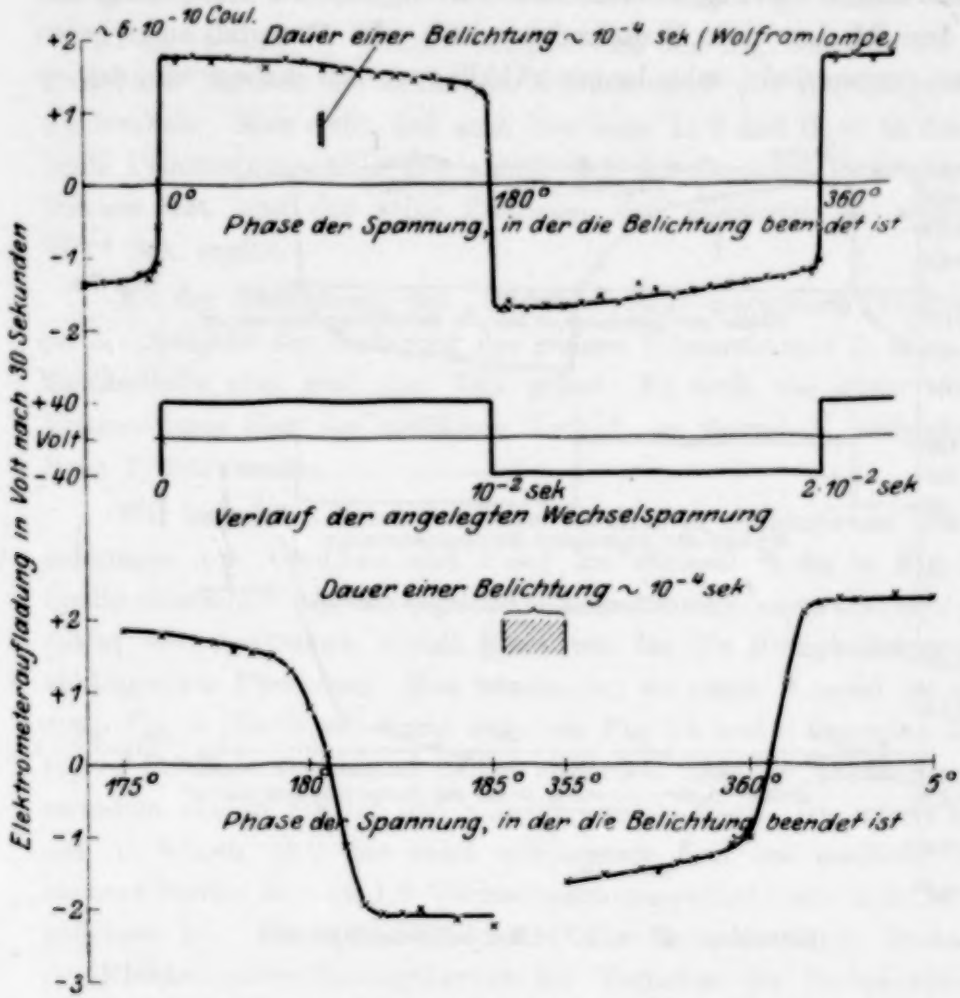


Fig. 6 a.

Fig. 6 b.

Klares ZnS. $T = 20^0$. Kristalldicke 1,07 mm.

tionen annähern könnte. Es kommt nun darauf an, wie sich diese Abklingungszeit zur Periodendauer der rechteckigen Wechselspannung verhält.

Ist sie klein gegenüber der Halbperiode, so wird sich bei Belichtung in jeder Phase der Wechselspannung der volle positive Anteil dem negativen hinzufügen, vgl. Fig. 5a (α β in der zweiten Spalte). Erst wenn sich die Belichtung einem Feldwechsel nähert, wird der positive Primärstrom zu einem beträchtlichen Teile erst im umgekehrten Felde fließen

und die resultierende Elektrometeraufladung verkleinert werden (z. B. bei γ). Wird die Abklingungszeit etwa mit der Halbperiode vergleichbar (Fig. 5 b), so hat die Elektrometeraufladung den gleichen Wert wie vorher, wenn die Belichtung in den Anfang der Spannungsphasen fällt. Sie wird um so kleiner, je mehr sich die Belichtung zeitlich der Feldumkehr nähert. Entsprechend stellt die Fig. 5 c den Fall dar, in dem die Abklingungszeit gleich dem 2fachen einer Periodendauer ist[1]). Im Grenzfall einer gegen die Spannungsperiode sehr langen Abklingungszeit haben wir den zu

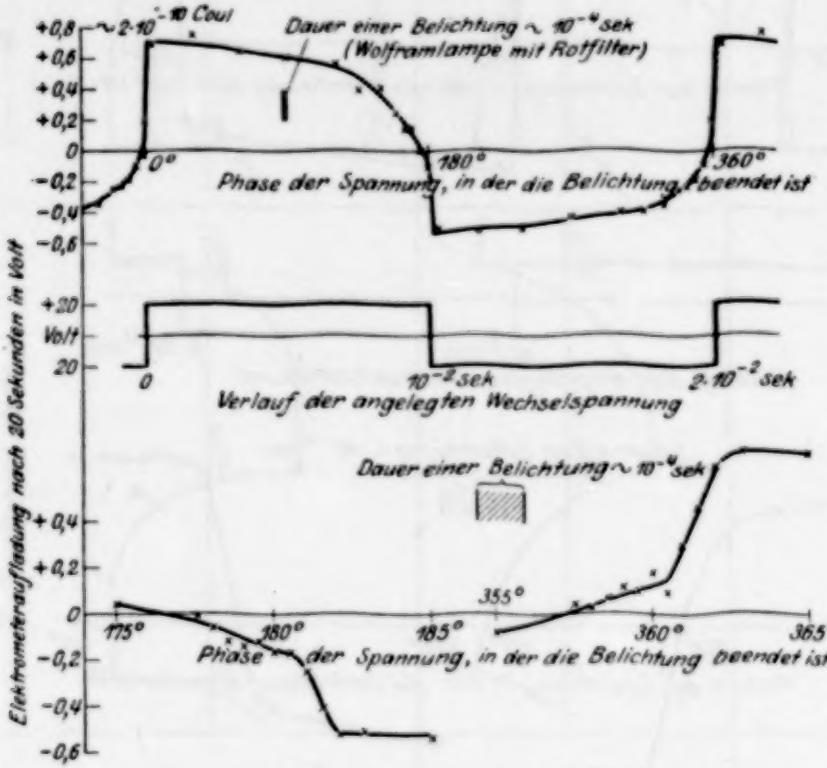


Fig. 7 a.

Fig. 7 b.

Zinnober. $T = 20^0$. Kristalldicke 0,33 mm.

Beginn dieses Paragraphen behandelten Fall, in dem wir praktisch den negativen Primärstrom allein beobachten.

An diesen Fig. 5 a bis c ist uns zunächst nur wesentlich, daß die trägheitslose Elektronenbewegung sich auch hier wie oben durch eine sprunghafte Änderung der Elektrometeraufladung bemerkbar macht, wenn die Be-

[1]) So erklärt sich höchstwahrscheinlich die schwache Neigung der fast horizontal verlaufenden Kurvenstücke in Fig. 3 a: auch beim Diamanten fließt ein, wenngleich kleiner Bruchteil des positiven Primärstromes in unmittelbarem Anschluß an die Belichtung, während der überwiegende Hauptteil erst im Laufe vieler Minuten, ja Stunden folgt.

lichtung einmal unmittelbar vor, das nächste Mal unmittelbar nach dem Feldwechsel vor sich geht. Im übrigen braucht die Kurve der Elektrometeraufladung der der Wechselspannung keineswegs mehr ähnlich zu sein.

Derartige Messungen gibt die Fig. 6 für klares ZnS und Fig. 7[1]) für einen nicht ganz einwandfreien HgS-Kristall. In beiden Fällen ist die sprunghafte Änderung der Elektrometeraufladung deutlich zu sehen.

Fig. 6b und 7b bringen entsprechend den Fig. 3b und 4b in vergrößertem Maßstab die wichtigen Kurvenstücke aus der Umgebung der Feldumkehr. Man sieht, daß auch hier beim ZnS und HgS, in denen sich beide Primärstromanteile überlagern, sich der negative Primärstrom abtrennen läßt, und daß seine Zeitdauer sich wiederum zu weniger als 10^{-4} Sek. ergibt.

Mit der Abtrennung des „trägheitsfreien" negativen Primärstromes ist die Aufgabe der Zerlegung des ganzen Primärstromes in seine beiden Bestandteile aber erst zum Teil gelöst: Es fehlt vor allem noch eine Untersuchung über den zeitlichen Verlauf des thermisch bedingten positiven Primärstromes.

Wir haben für diesen zeitlichen Verlauf in Analogie zu den Beobachtungen von Gudden und Pohl am Steinsalz[2]) die in Fig. 5 erste Spalte skizzierten Abklingungskurven angenommen: einen erst sehr steilen, später sehr langsamen Abfall, etwa wie für die Helligkeitskurve eines abklingenden Phosphors. Man könnte, um ein rohes Beispiel zu nehmen, etwa Fig. 6 (ZnS) mit einem zwischen Fig. 5b und c liegenden Kurventyp in Parallele setzen und daraus schließen, daß die Abklingungskurve zwischen den in Fig. 5b und c angenommenen liegt. Das würde besagen, daß im klaren ZnS der rasch abklingende Teil des positiven Primärstromes bereits in etwa 1,5 Wechselspannungsperiode oder in $3 \cdot 10^{-2}$ Sek. geflossen ist. Grundsätzlich besteht die Aussicht, durch Beobachtung der Elektrometeraufladungskurven bei Variation der Periodendauer der rechteckigen Wechselspannung die Abklingungskurve des positiven Primärstromes punktweise zu ermitteln. Statt dieser aus verschiedenen Gründen sehr umfangreichen Untersuchung haben wir uns damit begnügt, zu zeigen, daß außer dem rasch abklingenden Teil des positiven Primärstromes auch hier wie in Fig. 5 ein langsam abklingender Rest vorhanden ist, der sich noch einige Sekunden lang verfolgen läßt.

---

[1]) Es bleibt zunächst außer Acht, daß die Abszissen im Gegensatz zu Fig. 5 nicht genau bei 180 bzw. 360 Grad geschnitten werden.

[2]) ZS. f. Phys. **31**, 651, 1925.

Diesem Zweck diente eine zweite Versuchsanordnung. Ihr wesentlicher Teil war ein Einfadenelektrometer mit photographischer Registrierung der Aufladung. Die technischen Einzelheiten findet man wiederum in § 6. Bei der Kleinheit der verfügbaren Kristalle und der dadurch bedingten Elektrometerempfindlichkeit ließ sich die Einstelldauer des Fadens nicht unter 0,1 Sek. heruntersetzen. Fig. 8a zeigt das Photogramm der Fadenbewegung, wenn das Elektrometer durch plötzlichen Kontakt mit einer Batterie aufgeladen wird. Fig. 8b zeigt das entsprechende Bild für eine Aufladung durch eine *K*-Zelle nach Elster und Geitel, auf die ein Lichtblitz von $^1/_{32}$ Sek. gefallen war. Dann folgt

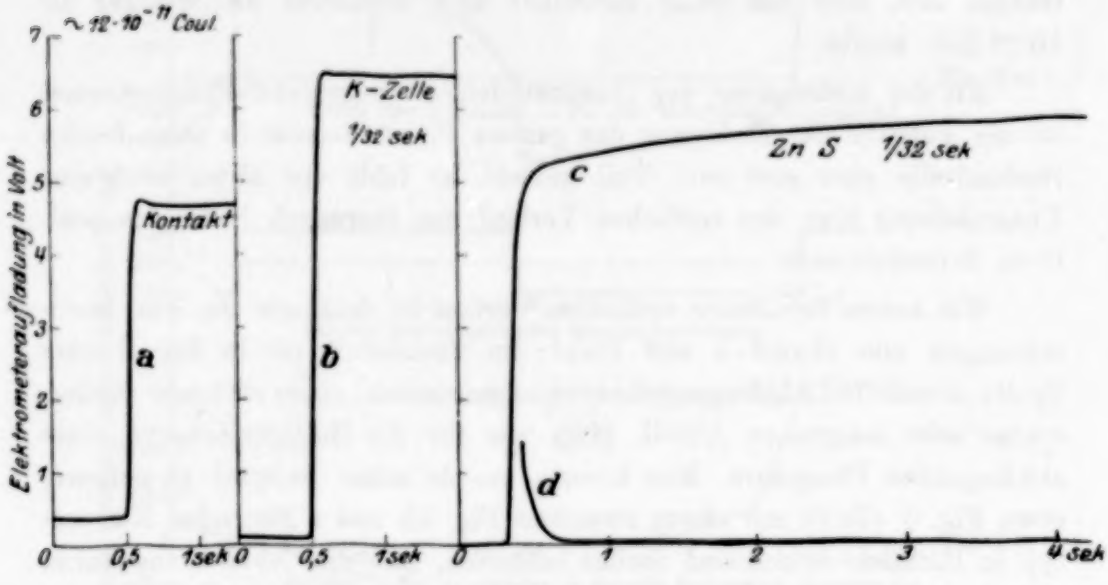


Fig. 8.

in Fig. 8c das Photogramm für einen klaren Zn S-Kristall, ebenfalls bei $^1/_{32}$ Sek. Belichtung. Man sieht, daß etwa $^3/_4$ der gesamten hier im Primärstrom beobachteten Elektrizitätsmenge innerhalb der Einstelldauer des Elektrometers, also innerhalb 0,1 Sek. geflossen sind. $^1/_4$ folgt in den nächsten Sekunden. Nach der ersten Zehntelsekunde darf man die Kurve graphisch differenzieren, um den zeitlichen Verlauf des Stromes, Kurve 8d, zu erhalten.

Nach dem Verlauf der Aufladekurve 8c kann es nicht zweifelhaft sein, daß der positive Primärstrom auch nach Schluß der Beobachtung, wenn auch schwach, so doch lange Zeit weiterfließt. Anderenfalls wäre es ja auch nicht verständlich, warum Gudden und Pohl[1]) bei Zink-

[1]) ZS. f. Phys. **16**, 170, § 5. 1923.

sulphidkristallen noch 20 Sek. nach der Belichtung einen Rest des positiven Primärstromes mit ultrarotem Licht auslösen konnten. All das ist mit der Auffassung in bester Übereinstimmung, daß die thermische Abklingungskurve des positiven Primärstromes mit wachsenden Zeiten immer langsamer abfällt.

§ 4. Dritte Frage: Gibt es eine thermische Auslösung lichtelektrisch abgespaltener, dann aber hängengebliebener Elektronen? Wir hatten in der zum HgS gehörenden Fig. 7 einen Punkt zunächst als unerheblich zurückgestellt: Die Aufladungskurve des Elektrometers schneidet die Abszisse nicht im Augenblick des Feldwechsels, sondern, wenn auch nur wenig, so doch deutlich vor demselben. Die Schnittpunkte liegen etwa bei den Phasen 175 und 355 Grad. Diese unscheinbare Beobachtung ist ein sicherer Anhalt dafür, daß in dem hier benutzten, wie erwähnt, nicht einwandfreien Zinnoberkristall in dem thermisch ausgelösten Strome außer positivem Primärstrom[1]) auch eine Bewegung zuvor hängengebliebener Elektronen enthalten sein muß.

Um das zu zeigen, wiederholen wir zunächst die am Anfang von § 3 angestellten Erörterungen. Wir diskutieren die Abhängigkeit der Elektrometeraufladungen von der Phase der rechteckigen Wechselspannung, in der die Belichtung erfolgt; jedoch gegenüber § 3 mit einer entscheidenden Abänderung: Der thermisch ausgelöste Strom soll diesmal nicht nur aus positivem Primärstrom bestehen, sondern „bipolar" sein[2]). Im übrigen soll die Abklingungskurve des thermischen Stromes die gleiche sein wie in § 3. Wiederum untersuchen wir in einer Folge von Figuren (9a bis c), wie die Aufladungskurven sich ändern, wenn das Verhältnis zwischen Abklingungszeit und Wechselspannungsperiode verschiedene Werte annimmt.

In Fig. 9a soll der Hauptteil des thermischen Stromes in $^2/_3$ der Wechselspannungsperiode abklingen. Der trägheitslose negative Primärstrom allein liefert die in der rechten Spalte punktierte Aufladekurve. Der thermisch ausgelöste „bipolare" Strom allein liefert die Kurve in der zweiten Spalte. Beide zusammengenommen geben die Kurve in der dritten Spalte. Analog sind die Kurven 9b und c entstanden.

Man sieht, daß man bei Anwesenheit eines „bipolaren" thermischen Stromes durch hinreichend lange Perioden der Meßwechselspannung einen

[1]) Also Verlagerung positiver Restladungen zur jeweiligen Kathode.

[2]) Die von ihm herrührende Elektrizitätsmenge soll also größer sein als die vom trägheitslosen negativen Primärstrom. Vgl. Gudden und Pohl, ZS. f. Phys. **31**, 651, § 5, 1925.

Schnitt der Aufladungskurven mit der Abszisse außerhalb der Phasen 180 und 360 Grad erreichen kann. Umgekehrt zeigen die an Hand der Fig. 5 angestellten Überlegungen, daß bei nur positivem thermischen Strom die Abszisse stets bei 180 und 360 Grad geschnitten werden muß.

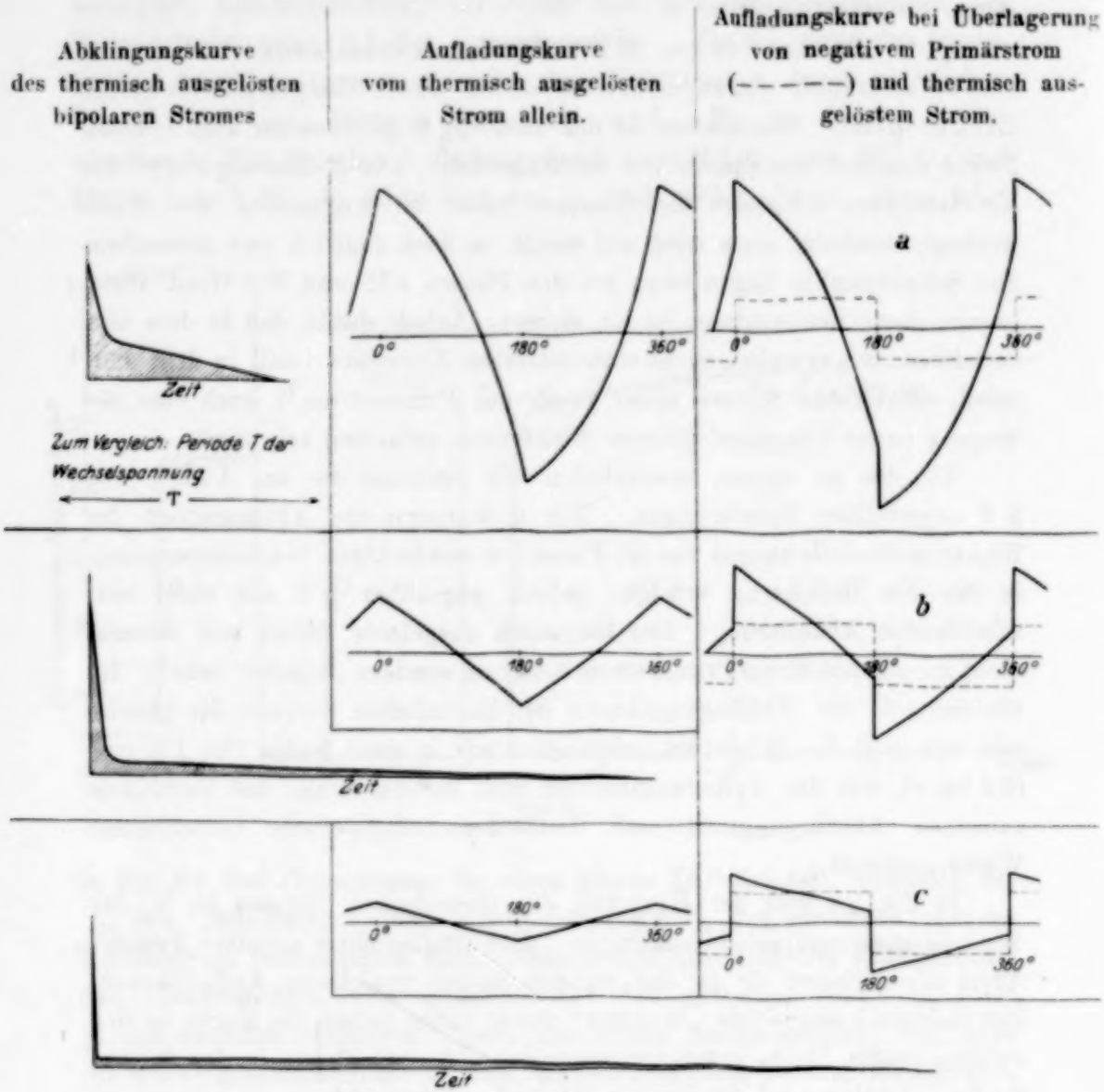


Fig. 9. Es ist angenommen, daß der thermisch ausgelöste Strom eine fünfmal größere Elektrizitätsmenge transportiert, als im negativen Primärstrom trägheitslos fließt.

Findet man also in Fig. 7 a den Schnitt bei 175 und 355 Grad, so beweist das, daß der thermische Strom bipolar sein muß. Und zwar zeigt ein Vergleich der Fig. 7 a mit Fig. 9, daß der thermische Strom noch rascher abklingen muß als in der Fig. 9 a, also rascher als

in einer halben Wechselspannungsperiode oder etwa 10^{-2} Sek. Das ist natürlich nur eine erste Näherung. Die Fig. 9 stellt ja nur ein mit willkürlichen Konstanten durchgeführtes Zahlenbeispiel dar. Wesentlich ist nur der qualitative von den numerischen Annahmen weitgehend unabhängige Schluß, daß neben positivem Primärstrom auch Elektronen in Richtung des negativen Primärstromes thermisch weitergeleitet werden.

Dieser zunächst nur auf die Messungen der Fig. 7 gestützte Schluß hat sich an verunreinigter grüner Zinkblende in weitem Umfange bestätigen lassen. Dieses Material wurde auf Grund alter Überlegungen von Gudden und Pohl gewählt. ZnS gehört zu den lichtelektrischen Leitern mit hohem optischen Brechungsindex. Die grünliche Farbe rührt von gitterfremden Beimengungen her. Gudden und Pohl haben nun mehrfach die Auffassung vertreten, daß die Beimengungen oberhalb einer gewissen Konzentration den ungestörten Ablauf des negativen Primärstromes verhindern, indem sie die lichtelektrisch abgespaltenen Elektronen vor Erreichen der Anode abfangen. Die Fig. 10a bis d zeigen uns die Aufladekurven, die am grünlichen ZnS bei verschiedenen Periodendauern der Wechselspannung beobachtet worden sind. Alle Kurven zeigen im wesentlichen die in Fig. 9 dargestellten Typen. Die Aufladung des Elektrometers wechselt bei den Kurven a bis c das Vorzeichen zwischen 120 und 135 Grad bzw. zwischen 290 und 300 Grad. Erst bei der kürzesten Periode (Kurve d) verschiebt sich die Phase des Vorzeichenwechsels bis 180 bzw. 360 Grad, wie es nach Fig. 9c zu erwarten war.

Außerdem ist in allen Fällen genau synchron mit dem Feldwechsel der für den trägheitslosen negativen Primärstrom charakteristische Sprung der Aufladung klar zu sehen, zweifellos eine erfreuliche Stütze der an Hand der Fig. 9 entwickelten Vorstellung.

Wir fassen den Inhalt dieses Paragraphen folgendermaßen zusammen. Die Wechselstrommethode wird auf verunreinigte Kristalle von ZnS und HgS angewandt. In beiden Fällen ist der primäre Vorgang, der trägheitslose negative Primärstrom, durch einen Sprung beim Feldwechsel markiert und damit auch für verunreinigte Kristalle sicher nachgewiesen. Außerdem wird gezeigt, daß der thermisch ausgelöste Strom in diesen verunreinigten Kristallen auch negative Träger enthält. Dadurch gewinnt die Auffassung von Gudden und Pohl[1]), daß Beimengungen in Kristallen den Primärstrom durch Abfangen von Elektronen stören können, eine weitere Stütze.

---

[1]) ZS. f. Phys. **16**, 170, § 8, 1923; **31**, 651, §§ 5 u. 6, 1925.

§ 5. **Vierte Frage: In welcher Zeit setzt ein durch langwelliges Licht ausgelöster positiver Primärstrom ein? Zur Beantwortung dieser Frage empfiehlt sich einer der Kristalle, in denen**

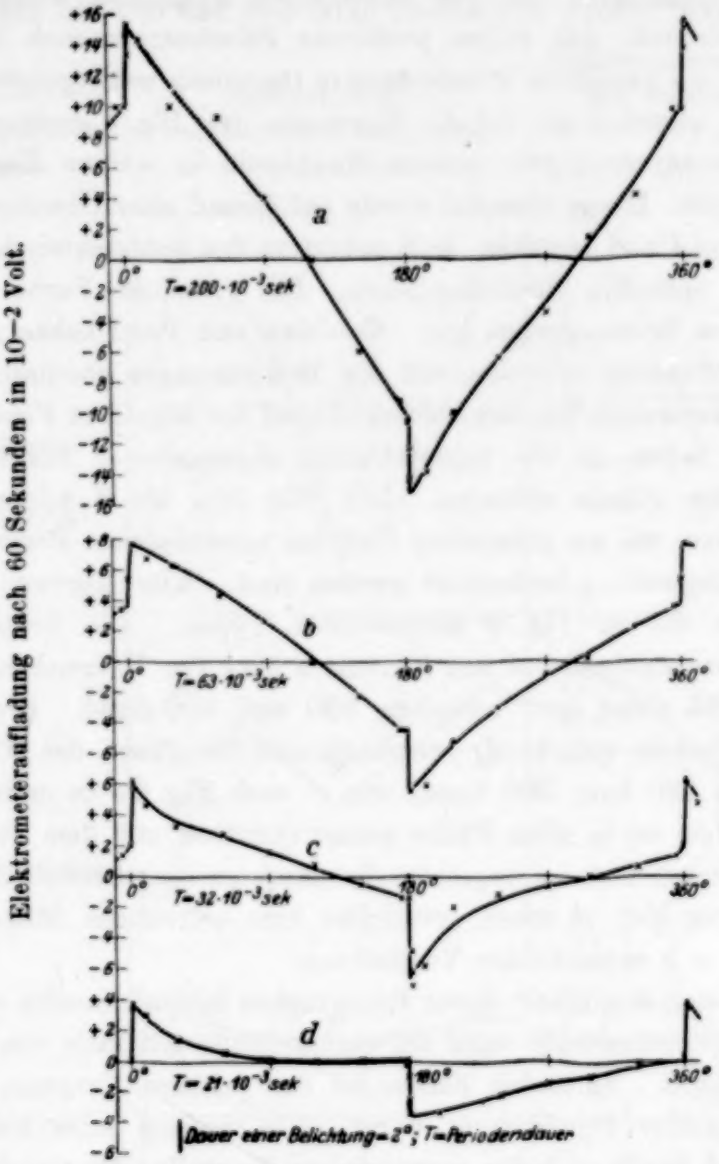


Fig. 10. Grünliches Zinksulfid. Spannung 40 Volt. Kristalldicke 2 mm.

man den negativen und den positiven Primärstrom zeitlich praktisch ganz voneinander getrennt beobachten kann, weil die thermische Bewegung nicht ausreicht, den positiven Primärstrom zu merklichen Beträgen anwachsen zu lassen. Man belichtet den Kristall mit kurzwelligem, gut in ihm absorbiertem Licht, und synchron mit dieser Belichtung fließt trägheitslos der negative Primärstrom. Dann kann man viele Minuten lang

warten, bis man langwelliges Licht auf den Kristall wirft und damit den positiven Primärstrom auslöst. Nach Gudden und Pohl ist NaCl ein für diesen Zweck sehr geeignetes Material. Gudden und Pohl hatten ihre Versuche in der Art ausgeführt, daß sie die Elektrometeraufladung mit einem Papierstreifen-Chronographen verfolgten. Ich habe nun statt dessen die Aufladung des Elektrometers photographisch registriert, um auch für kürzere Zeiten sichere Aussagen machen zu können. Die Apparatur war die schon in § 3 benutzte, deren Einzelheiten in § 6 beschrieben werden.

Fig. 11 a gibt zunächst das Photogramm für den negativen Primärstrom bei $^1/_{32}$ Sek. Belichtung mit blauem Licht. Der Elektrometerfaden erreicht innerhalb seiner Einstelldauer, also innerhalb 0,1 Sek., seinen vollen Ausschlag.

Fig. 11 b bezieht sich auf den positiven Primärstrom. Der Kristall war eine Zeitlang blau belichtet worden, und dann wird etliche Minuten nach Schluß dieser Belichtung das intensive Ultrarot einer Bogenlampe (Hartgummifilter) $^1/_{32}$ Sek. auf den Kristall geworfen. Auch hier erreicht der Faden in 0,1 Sek. seinen Höchstwert.

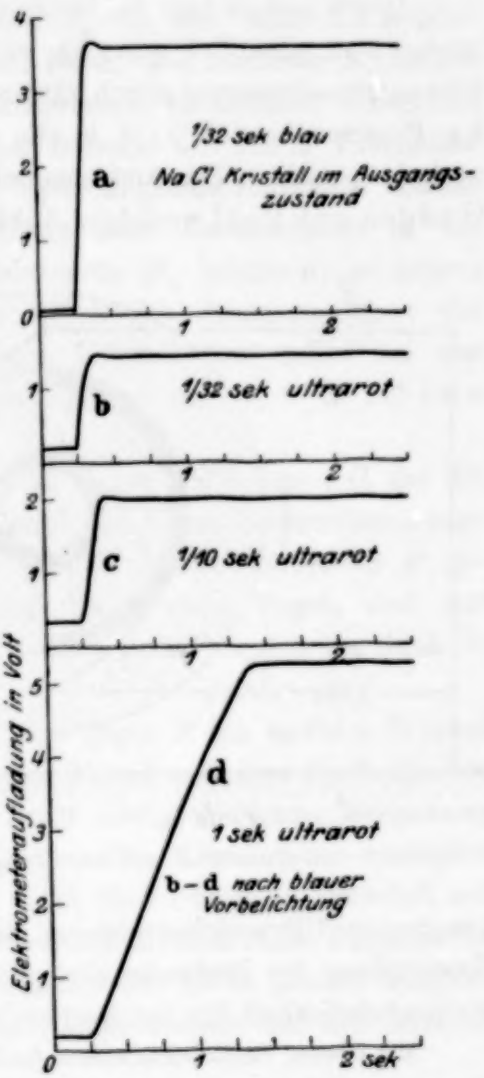


Fig. 11. 240 Volt.
Kristalldicke 1,29 mm.

In Fig. 11 c hat in einem analogen Versuch das Ultrarot 0,1 Sek. lang auf den Kristall eingewirkt, in Fig. 11 d sogar eine ganze Sekunde. — Diese vier Fig. 11 a bis d zeigen mit Sicherheit, daß der durch Ultrarot ausgelöste positive Primärstrom beim Beginn und nach Schluß der Ultrarotbelichtung keine Trägheit zeigt, die mit 0,1 Sek., der Einstelldauer des Elektrometerfadens, vergleichbar wäre. 0,1 Sek. ist ein oberer Grenzwert für die gesuchte Zeit. Leider reichte die In-

tensität des verfügbaren ultraroten Lichtes nicht aus, um durch Anwendung der Wechselspannungsmethode diesen Grenzwert noch weiter herunterzusetzen, es wird gar zu wenig vom Ultrarot im Kristall absorbiert.

Durch andere hier im Institut ausgeführte Arbeiten ist inzwischen höchst wahrscheinlich gemacht, daß es sich bei der Auslösung des positiven Primärstromes durch ultrarotes Licht ebenfalls um lichtelektrische $h\nu$-Prozesse handelt[1]); d. h. die einzelne Ladungsverschiebung erfolgt auch im positiven Primärstromanteil trägheitslos, und das zeitliche von Gudden und Pohl verfolgte Abklingen des positiven Primärstromes bei

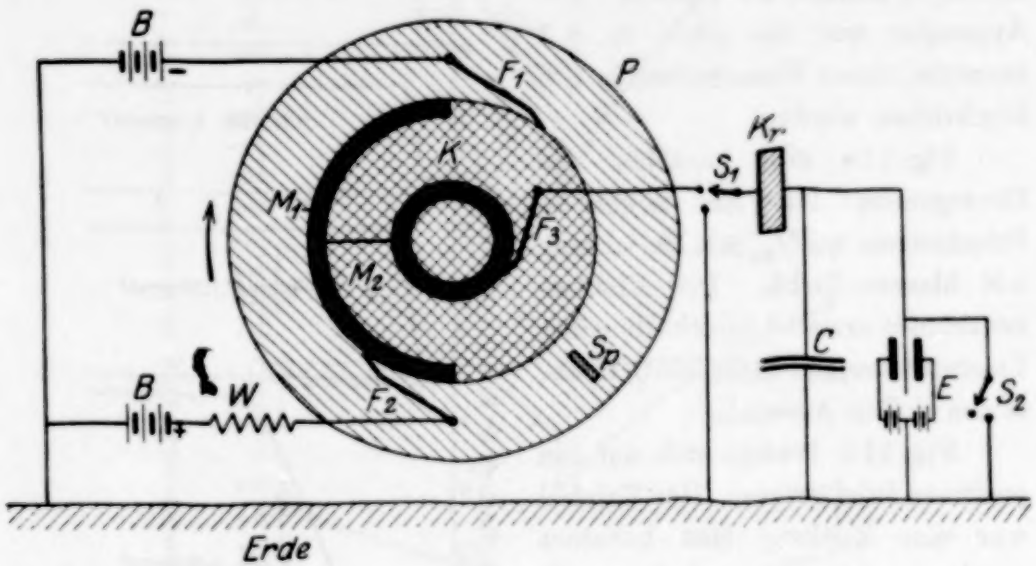


Fig. 12.

konstanter Ultraroteinstrahlung rührt daher, daß mit fortschreitender Erschöpfung des Bestandes absorptionsfähiger Ladungen die Absorptionswahrscheinlichkeit für das langwellige Licht ständig abnimmt.

Mit dieser lichtelektrischen Auffassung der Ultrarotwirkung ist obiger Grenzwert für die Trägheitsfreiheit des langwellig ausgelösten positiven Primärstromes in bestem Einklang.

§ 6. Technische Einzelheiten der benutzten Meßverfahren. A. Die Anwendung der Wechselspannung von rechteckiger Kurvenform. Ein ausführlicheres Schema der Anordnung zeigt Fig. 12. *Kr* ist der zu untersuchende Kristall. Eine seiner Elektroden ist mit der Schleiffeder F_3 verbunden oder kann durch den Schalter S_1 geerdet

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **30**, 14, § 4, 1924; Z. Gyulai, ebenda, **32**, 1925.

werden. K ist eine rotierende Hartgummischeibe von etwa 15 cm Durchmesser. In die Hälfte ihres Umfanges ist ein Messingstreifen M_1 eingelassen; dieser hat mit dem seitlich angebrachten Messingring M_2, auf dem F_3 schleift, leitende Verbindung. Je nach der Stellung von K erhält F_3 über M_2, M_1 und die Schleiffeder F_1 oder F_2 von den Batterien B positives oder negatives Potential gegenüber Erde. Die Batterien B besitzen nahezu gleiche EMK; bei größeren Ansprüchen hinsichtlich Gleichheit der Spannungen wurden sie durch eine Batterie mit einem Präzisionswiderstand von insgesamt 10^6 Ohm in Spannungsteilerschaltung ersetzt. Der Widerstand W dient zur Verhütung eines Kurzschlusses in der Stellung von K, in der F_1 und F_2 gleichzeitig M_1 berühren; er betrug 10^5 bis $2 . 10^6$ Ohm. Ein merklicher Abfall der Spannung längs der Leitungen von der Spannungsquelle zum Kristall fand selbst bei den größten vorkommenden lichtelektrischen Strömen und $W = 2 . 10^6$ Ohm nicht statt.

Die andere Kristallelektrode führt zu einem Kondensator C, der die während einer Messung durch den Kristall geflossene Elektrizitätsmenge aufnimmt. Die Aufladung wird mit dem Einfadenelektrometer E gemessen. Alle Teile, die an dieser Seite des Kristalls liegen, sind mit Bernstein isoliert; die verwendeten Kristalle verhalten sich im Dunkeln wie Isolatoren.

Auf derselben Achse wie K sitzt eine gegen K um meßbare Winkel verstellbare Pappscheibe P (Durchmesser 26 cm) mit dem Spalt Sp von veränderlicher Breite. Durch diesen Spalt erfolgt die kurze Belichtung in bestimmter Phase der durch den rotierenden Kommutator erzeugten Wechselspannung. Zu diesem Zweck wird die Lichtquelle zunächst auf einen festen Spalt und dieser achromatisch auf die rotierende Pappscheibe abgebildet, so daß Sp bei jeder Umdrehung das Licht einmal freigibt. Das Bild des festen Spaltes wird weiter achromatisch auf den Kristall abgebildet.

Der Antrieb des Schaltwerkes erfolgte durch einen Schnurtrieb mit Elektromotor. Die höchste zur Anwendung gelangte Umlaufszahl war 2860 Umdrehungen in der Minute.

Die meisten Messungen wurden folgendermaßen ausgeführt:

1. Erdung des Kristalls durch S_1 und S_2 und $^1/_2$ bis 3 Minuten dauernde intensive Belichtung zur Beseitigung aller Polarisationsspannungen.

2. Einstellung des Schaltwerkes und Anlaufenlassen auf die festgesetzte Umlaufszahl. Das durch Sp fallende Licht wird abgeblendet.

3. Enterdung von C durch S_2 (da S_1 noch an Erde bleibt, befindet sich auf C keine Influenzladung).

4. Durch S_1 wird Spannung angelegt.

5. Das durch Sp fallende intermittierende Licht wird bestimmte Zeit freigegeben.

6. S_1 wird an Erde gelegt.

7. Ablesung der Aufladung.

In einigen Meßreihen konnte die Änderung der Aufladung während der Freigabe des intermittierenden Lichtes beobachtet werden. Dies geschah stets bei den Messungen, bei denen das Einfadenelektrometer (1 Skalenteil $= {}^1/_{20}$ Volt) durch ein empfindlicheres Instrument, das viel trägere Quadrantelektrometer (1 Skalenteil $= {}^1/_{1000}$ Volt), ersetzt werden mußte. In den meisten Fällen dagegen war das Elektrometer während

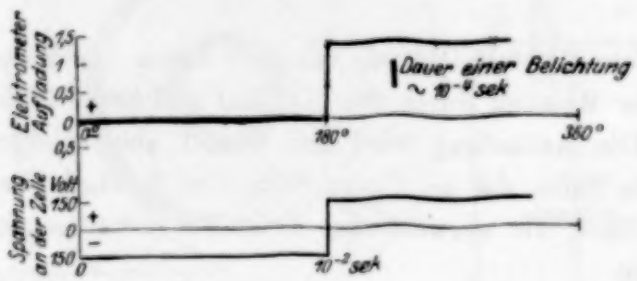


Fig. 13.

der Messung nicht mit der Apparatur verbunden (Fig. 12 anders); es blieb geerdet und wurde erst zur Ablesung der Aufladung zugeschaltet. Dies war notwendig wegen starker Influenzladungen durch die Wechselspannung, die zu einer Beschädigung des auf die benutzten Frequenzen noch leicht ansprechenden Instrumentes führen konnten.

Die Kapazität C betrug etwa 300 cm, nur bei den Messungen mit dem Quadrantelektrometer bestand C lediglich aus der Kapazität des Instrumentes und der statisch geschützten Zuleitungen.

Zu bemerken ist noch, daß erstens C groß genug gegenüber der von dem Kristall mit Elektroden gebildeten Kapazität war, so daß praktisch die ganze Wechselspannung zwischen den Kristallelektroden lag, zweitens die Aufladungen so klein gehalten wurden, daß sie gegenüber den angelegten Spannungen nicht ins Gewicht fielen.

Zur Ermittlung der Phase der Wechselspannung, in der die Belichtung beendet war, wurde eine Nullstellung markiert. Hierfür wurde die Kommutatorscheibe K in dem für alle Messungen festgelegten Sinne

so weit gedreht, bis die vordere Kante des Streifens M_1 gerade die nur mit dem äußerten Ende aufliegende Feder F_1 leitend berührte. Die Spaltscheibe P wurde dann so gestellt, daß die Belichtung vorher erfolgte und an genau dieser Stelle beendet war. Der Fehler durch Verschiebung der Stelle des Feldwechsels und ungenaue Einstellung von P war kleiner als 1 Grad (bei 2860 Umdrehungen in der Minute etwa $\frac{1}{3} \cdot 10^{-4}$ Sek.).

Als Beispiel für die Brauchbarkeit der Wechselspannungsmethode geben wir in Fig. 13 eine Messung an der sicher trägheitslosen K-Zelle nach Elster und Geitel wieder.

B. Die Methode der photographischen Registrierung. Der optische Teil zur Belichtung des Kristalls ist der gleiche wie bei A., nur steht an Stelle von P im Strahlengang ein Schlitzverschluß ($^1/_{10}$ bis $^1/_{33}$ Sek.), auf dessen Jalousie das Bild des festen Spaltes fällt. Streulicht ist durch einen zweiten, vor dem Momentverschluß stehenden Spalt abgeblendet.

Der Schlitz ist dem Spaltbilde parallel, so daß die Belichtung momentan einsetzt und endet.

Der elektrische Teil besteht nur aus der Spannungsquelle, dem Kristall mit Elektroden und dem Einfadenelektrometer. Ein Pol der Batterie liegt an Erde, der andere an einer Kristallseite, die andere Kristallseite am Elektrometer. Die Empfindlichkeit betrug 1 Skalenteil $= ^1/_{10}$ Volt, entsprechend etwa $2 \cdot 10^{-12}$ Coulomb.

Skale und Faden des Elektrometers werden mit einer 5 Amperebogenlampe, auf 17 cm Gesichtsfelddurchmesser vergrößert, auf einen 14,5 cm langen schmalen Spalt projiziert, hinter dem sich die photographische Platte langsam vorbeibewegt. Die Gleitvorrichtung für die Kassette (Plattengröße 13 . 18 cm) und der Spalt (Breite verstellbar, größte Breite etwa 1 mm) sind zu einem Metallrahmen vereinigt, der gleichzeitig nach Öffnung der Kassette die Platte vor Fremdbelichtung schützt.

Die gleichmäßige Bewegung der Platte erfolgt von unten nach oben durch Zug mittels einer dünnen Kupferlitze. Diese ist mit einem Ende an der Kassette befestigt und einmal um eine von einem Elekromotor langsam bewegte Trommel geschlungen; am anderen Ende befindet sich ein freihängendes Gegengewicht. Zur Zeitregistrierung diente eine Stimmgabel ($n = 128$) oder das Uhrwerk eines Weckers mit verkleinerter Unruhe (Schwingungsdauer $^1/_{10}$ Sek.).

Da für die Messung des Stromverlaufs ganz kurze Zeit nach Schluß der Belichtung die Wechselspannungsmethode zur Verfügung stand, wurde auf die recht mühsame Korrektion der erhaltenen Photogramme bezüglich Trägheit des Fadens und Dämpfung[1]) verzichtet.

Für die Anregung dieser Arbeit und die mir bei der Ausführung erteilten nützlichen Ratschläge sage ich Herrn Prof. Dr. R. Pohl und Herrn Prof. Dr. B. Gudden meinen herzlichen Dank.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, Mai 1925.

---

[1]) W. Einthoven, Ann. d. Phys. **21**, 483, 665, 1906.

Widerstandsänderungen eines Platin- und eines Eisendrahtes im Hochvakuum in Abhängigkeit von der Gasbeladung.

Von **Hans Kleine** in Wien.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 18. April 1925.)

Es wurden die Widerstandsänderungen eines Fe- (Vorversuche) und eines Pt-Drahtes (Hauptversuche) in Abhängigkeit von Änderungen der Gasbeladung im Hochvakuum und in Atmosphäre untersucht. Bei dem Fe-Draht waren Widerstandsänderungen durch bloße Druckänderungen zu erreichen, bei Pt nur durch Glühen des Drahtes im Hochvakuum bei Vermeiden einer Gasabgabe der Glaswände. In beiden Fällen nahm der Widerstand bei Gasabgabe des Drahtes ab und bei Gasaufnahme (infolge Absorption) wieder zu. Einer Widerstandsänderung von $1 \cdot 10^{-4}$ Ohm entsprachen jeweils gleiche Änderungen der Gasbeladung und zwar um $5 \cdot 10^{-4}$ Volumenteile beim Fe- und um $2 \cdot 10^{-3}$ Volumenteile beim Pt-Draht. Die gesamte Widerstandsänderung des Pt-Drahtes betrug nach 1230 Minuten Gesamtglühdauer rund 12 Proz.

Einleitung. Wenige Gebiete in der Physik sind experimentell so eingehend untersucht worden wie das der elektrischen Leitfähigkeit metallischer Leiter. Jedoch ist die Anzahl der Arbeiten, die den Einfluß der Gasbeladung auf den Widerstand untersuchen, sehr gering. Man findet wohl im Rahmen anderer Untersuchungen öfters eine Bemerkung über eine Widerstandsänderung, die einem Wechsel der Gasbeladung zugeschrieben wird, doch fehlen systematische Untersuchungen. Dies liegt zum Teil in den noch heute bestehenden Schwierigkeiten, eine Gasabsorption ihrer Größe nach festzustellen. Es finden sich aus diesem Grunde in der älteren Literatur nur Angaben über Untersuchungen der Widerstandsänderungen des Palladiums, das bekanntlich große Mengen Wasserstoff absorbiert.

An derartige Untersuchungen von Knott[1]) und Krackau[2]) anknüpfend, fand Fischer[3]) die Resultate seiner Vorgänger bestätigt, indem er bis zum Sättigungszustande der Palladiumwasserstofflösung eine lineare Widerstandszunahme feststellte, der bei Entziehung des absorbierten Wasserstoffes durch elektrolytische Bindung an Sauerstoff eine gleiche Widerstandsabnahme entsprach.

Die Fortschritte in der Hochvakuumtechnik ermöglichten eine weitgehende Entfernung gelöster Gase aus den Metallen. Es konnten nunmehr

---

[1]) Knott, Proc. Roy. Soc. Edinb. **12**, 181, 1884, u. **14**, 171, 1888.
[2]) Krackau, ZS. f. phys. Chem. **17**, 689, 1895.
[3]) Fischer, Ann. d. Phys. **21**, 503, 1906.

auch Metalle in den Kreis der Untersuchungen einbezogen werden, bei denen der Einfluß der Gasbeladung infolge ihrer im gewöhnlichen Zustande geringen Absorptionsfähigkeit nicht festgestellt werden konnte. Jedoch beeinflussen hier die experimentellen Schwierigkeiten des Hochvakuums in starkem Maße die Ausdeutung der erhaltenen Resultate. So schlossen z. B. v. Pirani und A. R. Meyer[1]) aus dem Umstand, daß es ihnen nicht gelang, bei einem Platindraht die nach Absorption von Wasserstoff gefundene Widerstandserhöhung durch Glühen in einem geschlossenen Hochvakuumraum rückgängig zu machen, daß diese Widerstandserhöhung durch Verunreinigungen infolge der Wasserstoffabsorption hervorgerufen sei. Bei Glühen eines reinen Eisendrahtes in einem Vakuum von 10^{-3} mm Hg erhielt A. R. Meyer[2]) nach 100 Stunden eine Abnahme des Widerstandes, die er der Abgabe absorbierter Gase zuschreibt. Auch in einer eingehenden Untersuchung über den Einfluß der Gasbeladung bei Kohlenfäden findet K. Siebel[3]) bei Entgasung eine Widerstandsabnahme und bei Gasabsorption eine Widerstandszunahme.

Im Gegensatz zu den bisher angeführten Autoren gelangt R. Suhrmann[4]) zu dem Resultat, daß bei Platin eine Entgasung zu einer Erhöhung des Widerstandes führt[5])[6]).

Aufbau der Apparatur. Die vorliegenden Untersuchungen bezweckten zunächst eine rein qualitative Feststellung des Zusammenhanges zwischen der Gasbeladung eines Metalles und seiner elektrischen Leitfähigkeit. Bei dem großen und meistens unkontrollierbaren Einfluß der Gasabgabe eines jeden Körpers im Hochvakuum wurden sämtliche etwaige Gasquellen wie Hähne, Schliffe, Innenelektroden u. a. vermieden. Außerdem wurde durch möglichst einfachen und zusammengedrängten Aufbau der Hochvakuumanlage eine sehr große Pumpgeschwindigkeit des als Hochvakuumpumpe dienenden Quarzpumpenaggregats von Hanf und Buest erreicht. Als Vorvakuum wurde eine 8-Literflasche benutzt, die durch eine Ölstiefelpumpe auf 2 bis 3 mm Hg ausgepumpt werden mußte.

---

[1]) v. Pirani und A. R. Meyer, ZS. f. Elektrochem. **17**, 908, 1911.

[2]) A. R. Meyer, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 680, 1911.

[3]) K. Siebel, ZS. f. Phys. **4**, 228, 1921.

[4]) R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **29**, 1, 1923.

[5]) Die von Suhrmann im ersten Teil seiner Entgasungsperioden beobachteten Widerstandserhöhungen ließen sich nach Erfahrungen vorliegender Arbeit durch Gasbeladung infolge stärkerer Gasabgabe der wenig entgasten Apparatur erklären.

[6]) Die Arbeit von Janitzky, ZS. f. Phys. **31**, 277, 1925, die nach Fertigstellung vorliegender Untersuchungen erschien, gestattet dem Verfasser vorliegender Arbeit noch keine endgültigen Schlüsse.

Druckmessungen erfolgten durch ein MacLeod mit einem Meßbereich von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $6 \cdot 10^{-6}$ mm Hg. Niedrigere Drucke wurden in bekannter Weise aus der Größe des in der Meßkapillare hängenbleibenden Quecksilberfadens geschätzt.

Ein Quecksilberbarometerverschluß ermöglichte einen Abschluß des Hochvakuumraumes gegen das Pumpenaggregat. Zum Ausfrieren der Quecksilberdämpfe diente ein in die Apparatur eingebautes Ausfriergefäß, das 73,5 cm^3 flüssige Luft faßte, die durch das Hochvakuum der Apparatur wärmeisoliert war. Unterhalb des Ausfriergefäßes war der zu untersuchende Draht axial in eine Röhre von 16 cm Länge und 32 mm Durchmesser eingespannt. Die verschmolzenen Glasverbindungen des Hochvakuumraumes hatten eine lichte Weite von 17 mm.

Für die Widerstandsmessungen wurde die Wheatstonsche Brückenschaltung benutzt. Jeder Zweig des Meßdrahtes der Brücke konnte um 1 m verlängert werden. Die Verbindungen innerhalb der Widerstandsschaltung bestanden aus 3 mm starken Kupferdrähten, bzw. aus den massiven Messingbalken der Brücke. Zur Verbindung der Platindrahteinschmelzstellen des jeweils untersuchten Drahtes in der Versuchsröhre mit diesen Kupferdrähten mußten aus technischen Gründen dünnere Kupferdrähte von 0,5 mm Durchmesser und etwa 12 cm Länge verwandt werden, die mit den Platindrähten verschweißt und an die dicken Kupferdrähte gelötet waren. Während der Widerstandsmessungen befand sich die Versuchsröhre in einem Ölbad von reinstem Transformatorenöl, dessen Temperatur an einem Thermometer mit $^1/_{10}{}^0$ C-Teilung abgelesen wurde.

Die Entgasung der Glasteile des Hochvakuumraumes bis auf die Versuchsröhre[1]) erfolgte nach einem von M. A. Schirmann[2]) ausgebildeten Verfahren durch Ionenbombardement mit Hilfe außerhalb angelegter hoher Spannungen (Entgasung durch elektrodenlose Entladung). Benutzt wurde hierzu ein Klingelfußinduktor mit einer parallel geschalteten Funkenstrecke von 15 mm.

Die Versuchsröhre wurde zur Entgasung durch einen Ofen aus zwei paraboloidischen Kupferblechen erhitzt, in deren Brennachsen sich die Heizspiralen befanden. Die dadurch erreichte Erwärmung der Glaswände betrug 400 bis 450° C.

Gasbeladung des Drahtes und der Glaswände. Bei dem im Laufe der vorliegenden Arbeit wie auch bei allen Hochvakuumuntersuchungen auftretenden Einfluß der Gasabgabe etwaiger Gasquellen sollen

[1]) Wegen etwaiger Zerstäubungsgefahr des Drahtes.
[2]) M. A. Schirmann, Phys. ZS. **25**, 631, 1924.

zunächst die Bedingungen für das Zustandekommen einer Änderung der Gasbeladung eines festen Körpers und besonders eines Metalldrahtes festgestellt werden.

Als Gasquellen kamen bei der gegebenen Anordnung der Apparatur außer dem Draht hauptsächlich die Glaswände in Betracht. Bei diesen sind es vor allem an der Oberfläche befindliche adsorbierte[1]) Gasmengen, die bei Erwärmen der Glaswände oder auch bei bloßem Evakuieren abgegeben werden. Vorerwähnte Entgasungsmethode der elektrodenlosen Entladung erwies sich als überaus wirksam.

Bei einem gasbeladenen Draht hat man vor allem zwei Gasmengen zu unterscheiden: die an seiner Oberfläche sich befindende adsorbierte und die innerhalb seines molekularen Gefüges gelöste absorbierte.

Für die Bindung der adsorbierten Gasschichten hat Langmuir[2]) das Vorhandensein freier Valenzen an der Oberfläche angenommen. Die absorbierten Gasmengen bilden mit den Metallen wahre Lösungen[3]).

Zwischen beiden Gasmengen besteht für gewöhnlich ein Gleichgewicht. Wird nun durch eine der oben beim Glas beschriebenen Möglichkeiten die adsorbierte Schicht auch am Draht verringert, so müssen bis zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes Teile der absorbierten Gasmengen an die Oberfläche diffundieren. Daher kann z. B. im Hochvakuum eine Entgasung auch der inneren Schichten des Metalls ohne Erhitzen des Drahtes eintreten[4]). Andererseits werden jedoch nunmehr auf die Drahtoberfläche treffende Gasmolekeln nicht mehr in ihrer Gesamtheit zurückprallen, sondern zum Teil festgehalten werden. Eine Zunahme der Gasbeladung des Drahtes wird auch im Hochvakuum dann erfolgen, wenn die Anzahl der von der Drahtoberfläche festgehaltenen und gegebenenfalls in den Draht diffundierenden Gasatome größer ist als die aus ihm herausdiffundierenden und an der Oberfläche verdampfenden.

Da die Glaswände verhältnismäßig große Gasmengen abgeben, ist immer mit der Möglichkeit der Zunahme der Gasbeladung des Drahtes

[1]) Vgl. Langmuir, Chem. Zentralbl. 1919, **1**, 900.

[2]) l. c.

[3]) Die Bindung der absorbierten Gasmolekel im inneren Gefüge des Metalls könnte man sich anschließend an die Vorstellung Langmuirs für die Bindung adsorbierter Gasschichten vielleicht durch Valenzkräfte der inneren Metallatome vorstellen, die in diesem Falle mit den Kohäsionskräften des Metalls identisch wären. Der auf Grund neuerer Beobachtungen angenommene dissoziierte Zustand der absorbierten Gasmolekel macht diese Art der Bindung noch wahrscheinlicher.

[4]) Vgl. Sende und Simon, Ann. d. Phys. **65**, 697, 1921; Hodgson, Phys. ZS. **13**, 595, 1912.

zu rechnen. Es mußte daher die Gasabgabe der Apparaturwände auf ein Minimum zurückgeführt werden.

Die Entgasung der Glaswände wurde derart vorgenommen, daß die Versuchsröhre durch den oben beschriebenen Ofen auf etwa 400 bis 450° C erwärmt wurde. Der übrige Teil der Apparatur wurde durch Ionenbombardement entgast, da sich ein Erwärmen mit einer Gasflamme als nicht wirksam genug erwies und vor allem bei der Gasfalle, deren verhältnismäßig große Oberfläche als stärkste Gasquelle in Frage kam, wegen Sprunggefahr nicht anwendbar war. Auf diese Weise ließ sich die Gasabgabe der Glaswände sehr weit herabsetzen; eine vollständige Entgasung war jedoch nicht möglich.

Darum wurde bei Beginn der Vorversuche mit dem Eisendraht von einer weiteren Entgasung der Apparatur abgesehen. Bei der Bewertung der Widerstandsänderungen mußte daher die Möglichkeit einer Gasabgabe der Glaswände in Betracht gezogen werden. Aus dem Umstand, daß die Pumpe in tieferen Druckbereichen einen ziemlich konstanten Druck aufrecht erhielt, wurde aus der konstanten Sauggeschwindigkeit der Pumpe geschlossen, daß die Glaswände innerhalb eines nicht zu großen Druckintervalles in der Zeiteinheit gleiche Gasmengen abgaben.

Bei der Entgasung des Platindrahtes wurde versucht, weitgehendst den Einfluß der von den Glaswänden abgegebenen Gasreste auszuschalten. Vor allem fand eine gründliche Entgasung der Glasapparatur statt, bei der die Versuchsröhre zunächst vier Stunden auf eine Temperatur von etwa 200 bis 300° C erwärmt wurde und sodann elf Stunden lang auf etwa 400 bis 450° C. Das Funkeninduktorium wurde zehnmal je 1,5 bis 2,5 Minuten, insgesamt 20 Minuten, zur elektrodenlosen Entgasung in Betrieb gesetzt. Die Gasabgabe war wiederum sehr stark. Von einer weiteren Entgasung wurde erst dann Abstand genommen, als die Pumpe trotz Beibehaltens einer Temperatur von 450° C für die Versuchsröhre einen Druck aufrecht erhielt, der durch Hängenbleiben eines 5 mm langen Quecksilberfadens in der Meßkapillare des eingangs angegebenen MacLeods gekennzeichnet war. Vor den einzelnen Entgasungsperioden wurde jedesmal die Versuchsröhre wiederum auf 400° C erwärmt, und diese Temperatur während des Ausglühens des Drahtes beibehalten. Es war zu erwarten, daß bei dieser Temperatur nur ganz geringe Spuren der von dem Draht austretenden Gase von den Glaswänden adsorbiert und im kalten Zustand während der Widerstandsmessungen diese adsorbierten Gase nicht abgegeben würden. Außerdem blieb während der gesamten Entgasungsperioden der Hochvakuumteil ständig mit der Pumpe verbunden,

nur in einigen wenigen Fällen wurde für kurze Zeiten zur Beobachtung der Gasabgabe des Drahtes der Barometerverschluß geschlossen. Auf diese Weise gelang es, mit Ausnahme der Entgasungsperioden, dauernd Drucke aufrechtzuerhalten, die durch 7 bis 12 mm Hängenbleiben des Quecksilberfadens charakterisiert waren, also in die Größenordnung von 10^{-9} bis 10^{-10} mm Hg fallen dürften.

Vorversuche über Widerstandsänderungen eines Eisendrahtes. Die ersten zunächst als Vorversuche gedachten Untersuchungen über die Widerstandsänderungen fanden an einem gewöhnlichen Eisendraht statt. Gewählt wurde ein Draht von 16 cm Länge und 0,24 mm Durchmesser. Die Versuche galten vor allem der Feststellung, ob bereits durch alleinigen Aufenthalt im extremen Vakuum eine meßbare Änderung des Widerstandes eintreten würde, da in diesem Falle stärkere Strukturänderungen, wie sie beim Ausglühen des Drahtes auftreten können, ausgeschlossen waren. Die Verwendung des Ölbades sicherte für die einzelnen Meßserien jeweils konstante Temperaturen. Auftretende Änderungen des Widerstandes konnten daher nur auf Änderungen der Gasbeladung zurückzuführen sein[1]). Im übrigen mußte der Hauptwert für die Beurteilung der Art der Widerstandsänderungen auf eine möglichst genaue Kontrolle der größeren oder geringeren Wahrscheinlichkeit einer Absorption gelegt werden.

Nach Bestimmung des Anfangswiderstandes wurde zunächst von Atmosphäre bis 2 mm Hg abteilungsweise (innerhalb 140 Stunden) und dann rasch bis in den Bereich des Hochvakuums evakuiert. In den einzelnen Druckbereichen erfolgten in nicht zu großen Zeitintervallen Widerstandsmessungen[2]).

Nach einem Aufenthalt von 20 Stunden im Hochvakuum, während welchem der Abschluß des Hochvakuumraumes durch den BV Druckänderungen mit den Widerstandsänderungen zu vergleichen gestattete, wurde dann langsam getrocknete Luft in die Apparatur gelassen.

---

[1]) Im Laufe der weiteren Untersuchungen wurde eine minimale Erhöhung des Widerstandes unter dem Einfluß des Lichtes festgestellt, sobald der Druck in der Apparatur niedriger war als 8 mm Hg. Die wesentlichen Resultate der Arbeit werden jedoch durch diese Erscheinung nicht berührt.

[2]) Die Bestimmung eines Widerstandwertes erfolgte als Mittelwert aus zwölf Einzelmessungen. Wie Vergleichsmessungen an Präzessionswiderständen zeigten, lagen die Fehlergrenzen eines derart bestimmten Wertes innerhalb 0,01 und 0,03 Proz. Schwankungen des Widerstandes während einer solchen 6 bis 7 Minuten dauernden Meßserie, die vor allem beim Fe-Draht auftraten, konnten in den Resultaten nicht berücksichtigt werden.

Der Widerstand hatte zwischen dem ersten Evakuieren und dem Wiedererreichen von Atmosphäre (340 Stunden) ständig zugenommen. (Fig. 1. Die Unstetigkeiten im Verlauf der Druckkurve kennzeichnen die Zeitpunkte des Lufteinlassens.) Die Widerstandszunahme in der Zeiteinheit erfolgte um so schneller, je größer der Druck, also auch die Möglichkeit einer Gasabsorption war. Die Abweichungen von diesem allgemeinen Verlauf der Widerstandskurve sind allerdings noch sehr groß. Dies dürfte auf eine unregelmäßige Änderung der Gasbeladung infolge ihrer noch inhomogenen Zusammensetzung zurückzuführen sein.

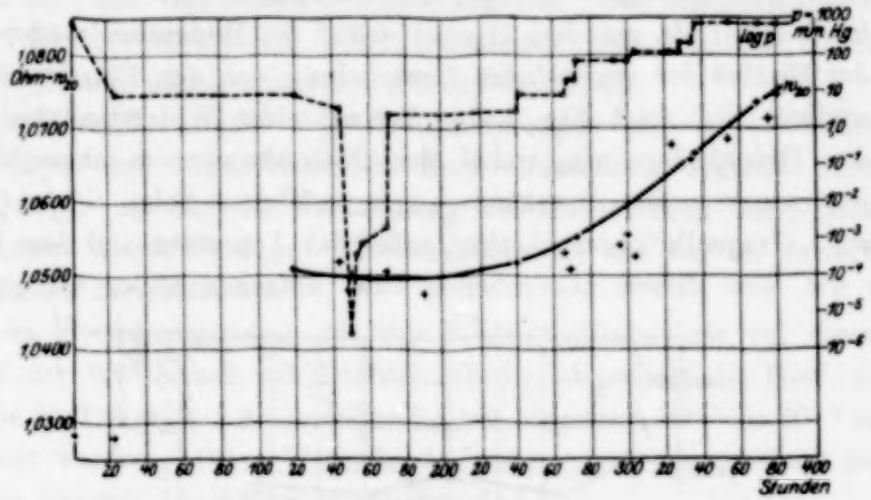


Fig. 1.

Die Apparatur blieb unter Atmosphäre mehrere Tage stehen. In dieser Zeit erfolgte eine weitere, in ihrer Abhängigkeit von der Zeit lineare Widerstandszunahme.

Sodann wurde neuerdings evakuiert. Die Dauer der Beobachtungszeit für das Hochvakuum wurde nunmehr auf etwa 300 Stunden ausgedehnt. Während und besonders gegen Ende dieses zweiten Aufenthaltes des Drahtes im Hochvakuum zeigte sich bereits eine größere qualitative Regelmäßigkeit der Widerstandsänderungen.

Nach Einlassen von Luft bis zum Atmosphärendruck nahm der Widerstand wieder zu, behielt dann aber während 100 Stunden Beobachtungszeit einen konstanten Wert. Als ein Ausgleich des in der Apparatur herrschenden Druckes mit dem inzwischen gemäß dem Barometerstand erhöhten Außendruck erfolgte, trat eine erneute Widerstandszunahme ein (vgl. S. 399).

Bei erneutem Evakuieren blieb der Widerstand nahezu konstant. Nur durch starkes Evakuieren wurde im extremen Hochvakuum eine geringe

Widerstandsabnahme erreicht. Nach Abschluß des Hochvakuumraumes durch den BV ging der Widerstand stets wieder auf den konstanten Wert zurück.

Dabei wurde versucht, durch Erwärmen des Ölbades zu einer Bestimmung des Temperaturkoeffizienten zu gelangen. Da die übrigen Versuchsbedingungen hierbei unverändert blieben, müssen die Abweichungen vom linearen Verlauf der Widerstandskurve mit der Temperatur vor allem wohl auf Änderungen der Gasbeladung zurückzuführen sein

Im weiteren Verlauf wurde getrockneter Wasserstoff in die evakuierte Apparatur eingelassen und sodann wieder hochevakuiert.

Eindeutiger als aus dem Gesamtverlauf der Widerstandsänderungen war der Einfluß der wechselnden Gasbeladung aus den Einzelresultaten festzustellen. So zeigt Fig. 2 den Verlauf einer Widerstandsänderung mit den Druckänderungen, wobei der Hochvakuumraum abgeschlossen gehalten wurde. Die Druckänderungen erfolgten beim Fehlen jeder weiteren „Gasquelle“ oder „Senke“ außer der Apparatur und dem Draht durch die von diesen abgegebenen bzw. aufgenommenen Gasmengen.

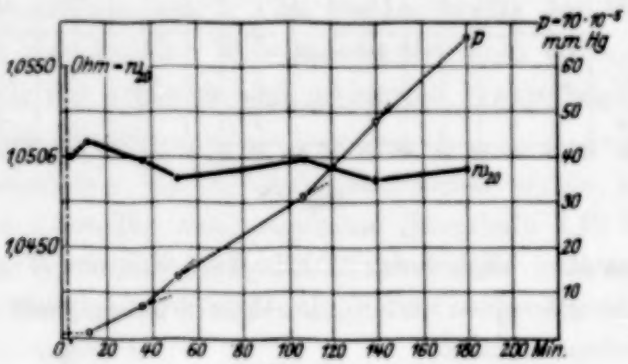


Fig. 2.

Da, wie früher gezeigt, die Gasabgabe der Apparatur in nicht allzu großen Druckintervallen pro Zeiteinheit konstant ist, müssen Abweichungen von dem linearen Verlauf der Druckkurve durch die Gasabgabe bzw. Aufnahme des Drahtes bedingt sein. Und zwar muß im ersteren Falle der Anstieg der Kurve steiler erfolgen, während im letzteren Falle ein weniger steiler Verlauf zu erwarten ist.

Wie die Widerstandskurve in Fig. 2 tatsächlich zeigt, nimmt in den Fällen eines relativ steileren Druckanstieges der Widerstand ab, in den Fällen einer Gasaufnahme zu.

Da aus sämtlichen Beobachtungen sowohl beim Fe-Draht wie auch später beim Pt-Draht zu schließen war, daß die Widerstandsänderungen linear mit den Änderungen der Gasbeladung erfolgten, so wurde aus den

verschiedenen Widerstandsänderungen unter Annahme in der Zeiteinheit gleicher Gasabgabe der Apparatur die für eine Widerstandsänderung von $1 \cdot 10^{-4}$ Ohm notwendige Änderung der Gasbeladung des Drahtes bestimmt.

Bei einem Volumen des abgeschlossenen Hochvakuumraumes von 1000 cm^3 und einer Gesamtoberfläche seiner Glaswände von 2400 cm^2 gaben in dem in Fig. 2 dargestellten Falle die Glaswände pro Minute 540 cm^3 (bezogen auf $p = 10^{-5}$ mm Hg) ab. Für eine positive oder negative Widerstandsänderung von $1 \cdot 10^{-4}$ Ohm mußte der Draht 260 cm^3 ($p = 10^{-5}$ mm Hg) aufnehmen oder abgeben. Bei einem Drahtvolumen von 7,24 mm^3 entsprechen diese Gasmengen dem rund $5 \cdot 10^{-4}$fachen Drahtvolumen, umgerechnet auf Atmosphärendruck.

Spätere Vergleiche der Druckänderungen mit den Widerstandsänderungen bei abgeschlossenem Hochvakuumraum ergaben unter Zugrundelegen der für die Veränderung der Gasbeladung des Drahtes angegebenen Werte stets gute Übereinstimmung mit der zu erwartenden Gasabgabe der Glaswände.

In Übereinstimmung mit der Widerstandsabnahme bei Gasabgabe nahm der Widerstand des Drahtes ständig ab, sobald die Hochvakuumpumpe in Tätigkeit war, und Drucke von ungefähr 10^{-7} bis 10^{-9} mm Hg erreicht wurden. Diese Widerstandsabnahmen erfolgten äußerst langsam und in linearer Abhängigkeit von der Zeit.

Umgekehrt ließ sich in Atmosphäre auch durch geringe Überdrucke Zunahme des Widerstandes erzielen[1]).

Die Widerstandsänderungen des Platindrahtes. Nach Abbruch der Versuche an dem Eisendraht wurde zur Untersuchung an einem Draht von reinem Platin übergegangen. Die Anordnung in der Versuchsröhre war die gleiche wie beim Eisendraht: vorteilhafterweise konnte der Draht nunmehr unvermittelt in die Glaswände eingeschmolzen werden. Die Länge des Drahtes betrug 17 cm, sein Durchmesser 0,2 mm.

Der Gang der Untersuchungen gestaltete sich zunächst analog dem beim Eisendraht. Jedoch waren die Widerstandsänderungen, die sich durch bloße Druckänderungen erzielen ließen, so gering, daß aus ihnen

[1]) Die Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes erfolgten in einem Temperaturbereich von 16 bis 45° C. Während die Messungen im Hochvakuum bei verschiedenen Drucken sowohl in Luft wie auch in Wasserstoff einen übereinstimmenden Verlauf der Temperaturkurve mit einem Temperaturkoeffizienten $11{,}23 \cdot 10^{-4}$ ergaben, zeigten im Wasserstoff von Atmosphärendruck die Widerstandswerte wohl infolge der leichten Veränderlichkeit der Gasbeladung des untersuchten Fe-Drahtes eine unregelmäßige Abhängigkeit von der Temperatur.

nicht auf Gasbeladung geschlossen werden konnte. In Übereinstimmung hiermit steht das bekannte regelmäßige Verhalten der Platinwiderstände bei atmosphärischen Druckschwankungen, sowie auch die gegenüber Eisen geringe Absorptionsfähigkeit des Platins für Wasserstoff[1]).

Größere Änderungen der Gasbeladung waren also nur durch Glühen des Drahtes im Hochvakuum zu erreichen. Um jedoch die Widerstandswerte der einzelnen Entgasungszustände in möglichst einwandfreier Abhängigkeit von den Gasabgaben innerhalb der einzelnen Entgasungsperioden vergleichen zu können, mußte vor allem vermieden werden, daß durch die Möglichkeit einer Gasabsorption nach der Entgasung die Gasabgabe zum Teil wieder rückgängig gemacht wurde. Da mit dieser Möglichkeit aber nach den Untersuchungen am Eisendraht stets zu rechnen war, solange die Glaswände auch nur minimale Gasreste abgaben, mußte vor allem dafür gesorgt werden, daß die Glaswände soweit als möglich entgast waren.

Die Art der Entgasung der Glasapparatur wurde schon früher angegeben. Mit dem Beginn der Entgasung des Drahtes wurde jedesmal so lange gewartet, bis trotz der Erwärmung der Versuchsröhre auf etwa

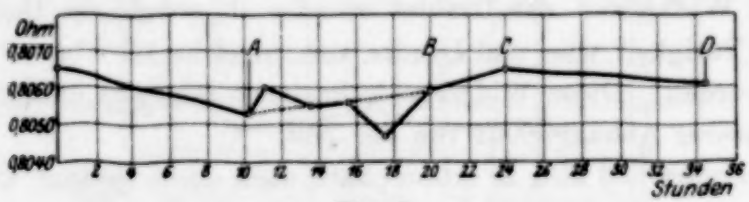


Fig. 3.

A — D Ausfrieren der Hg-Dämpfe durch flüssige Luft.
B — C Messung des Temperaturkoeffizienten bei gleichzeitigem Ausfrieren der Dämpfe.

450° C die Pumpe einen Druck von ungefähr 10^{-7} bis 10^{-9} mm Hg aufrecht erhielt. Durch die ständige Erwärmung der Versuchsröhre während jeder einzelnen Entgasungsperiode von mehrstündiger Dauer, sowie durch die nahezu 10 Tage währende Tätigkeit der Hochvakuumpumpe, wurden die Glaswände der Apparatur dauernd stärker nachentgast.

Die Bedeutung des Einflusses der Gasabgabe der etwaigen Gasquellen zeigte sich sofort, als in der Umgebung des Drahtes eine verhältnismäßig schwache Anreicherung von Gasmolekel stattfand. Während der Widerstand mit steigender Gesamtdauer der zur Entgasung dienenden Einzelglühungen, wie auch im kalten Zustande unter der Einwirkung der Hochvakuumpumpe stetig abgenommen hatte, blieb er nach der Entgasungsperiode 6 konstant bzw. nahm zu, als die Glaswände der Versuchsröhre

[1]) Sieverts, ZS. f. phys. Chem. **60**, 129, 1907.

bei Bestimmung des Temperaturkoeffizienten größere Gasmengen abgaben. Wie aus Tabelle 1[1]) und insbesondere aus Fig. 3 ersichtlich ist, trat eine weitere Zunahme des Widerstandes ein, als zum Ausfrieren der Quecksilberdämpfe flüssige Luft in das Ausfriergefäß gebracht und durch die starke Temperaturerniedrigung die Strömungsgeschwindigkeit der Gasmolekel vermindert wurde.

Tabelle 1.

Bezeichnung der Widerstands-Messung	Zeitdifferenz in Stunden	Druckangabe in Länge des in der Meßkapillare hängenbleibend. Hg-Fadens	W_{20}	Bemerkungen
EZ 6	1h 25m	7 mm	0,8673	
XXV 1	10 03	10	0,8645	Messung des TK
14	15 44	11	0,8646	
XXVI 1	17 35	7	0,8647	Messung des TK bei Ausfrieren der Hg-Dämpfe
4	19 57	9	0,8644	
XXVII 2	30 05	8	0,8652	Nach Messung 2 BV auf
3	34 43	10	0,8662	1 Stunde geschlossen
EZ 7	43 10	7	0,8628	

Ebenso trat eine Widerstandserhöhung ein, als nach Verdampfen der flüssigen Luft von den Glaswänden des Ausfriergefäßes die bei der vorhergegangenen Temperaturerniedrigung stärker gebundenen Gasmolekeln wieder abgegeben wurden. Auch als zwischen den Widerstandsmessungen XXVII 2 und 3 zur Festellung der Gasabgabe der Glaswände der Hochvakuumraum während einer Stunde abgeschlossen wurde, hatte der Widerstand verhältnismäßig stark zugenommen. Aus den ganzen angeführten Resultaten ist klar ersichtlich, daß die Widerstandszunahmen nur indirekt vom Druck, mehr von den in der Nähe befindlichen Gasquellen abhängig sind, d. h. aber von der größeren Wahrscheinlichkeit einer Zunahme der Gasbeladung des Drahtes.

Für die an und für sich schon unwahrscheinliche Annahme eines Einflusses der Quecksilberdämpfe auf den Platindraht konnte bei Ausfrieren der Dämpfe durch flüssige Luft keinerlei Bestätigung gefunden werden. Wie die Widerstandswerte XXVI 1 und 4 in Tabelle 1 und die Widerstandsänderungen in Fig. 3 zwischen *A* und *D* zeigen, erfolgen

[1]) Die Widerstandsmessungen erfolgten in der in Tabelle 1 angeführten Reihenfolge nach einer in Reihe 2 angegebenen Anzahl von Stunden nach Beendigung der EP 6. Zwischen den Messungen XXV 1 u. 14, XXVI 1 u. 4 liegen Widerstandsbestimmungen bei erhöhten Temperaturen. Die Bestimmung des Widerstandswertes EZ 7 erfolgte 1h 10m nach Beendigung der EP 7. Bei Abschluß des BV nach Widerstandsmessung XXVII 2 ging der Druck nach einer Stunde von 11 mm auf 7 mm Hängenbleiben des Quecksilberfadens zurück.

auch in diesem Falle die Änderungen nur in Abhängigkeit von der jeweils vorliegenden Wahrscheinlichkeit einer Gasabgabe oder -aufnahme des Drahtes.

Schwieriger mußte es sein, den Einfluß der Änderung der Gasbeladung ohne den Einfluß der von Suhrmann[1]) bei seinen Versuchen festgestellten Strukturänderungen festzustellen. Es wurde zunächst versucht, die Möglichkeit ihres Auftretens zu verringern. In Übereinstimmung mit dem von Suhrmann angegebenen Verfahren wurde vor Beginn der Entgasung der Platindraht mehrere Stunden in Wasserstoffatmosphäre kontinuierlich bei schwacher Rotglut geglüht[2]). Der Wasserstoff war sorgfältig gereinigt und getrocknet. Außerdem wurde der Draht während der Entgasung stets nur wenige Sekunden geglüht und abkühlen gelassen (genaue Angaben in Tabelle 3).

Zur Feststellung, ob die beobachtete Widerstandsabnahme in Abhängigkeit von der Glühdauer auf Strukturänderungen zurückzuführen ist, oder ob wie beim Eisendraht, so auch beim Platin der Abgabe einer bestimmten Gasmenge ein und dieselbe Widerstandsänderung nach verschiedener Dauer der Gesamtglühzeit einer Entgasungsperiode entsprach, wurde innerhalb verschiedener Entgasungsperioden für eine bestimmte Anzahl von Einzelglühungen der Hochvakuumraum durch den Barometerverschluß geschlossen. Aus den hierbei beobachteten Druckänderungen ließ sich die während einer Minute Glühdauer abgegebene Gasmenge und, da der Druck während einer einzelnen Entgasungsperiode sich nur wenig änderte, die während der Gesamtglühdauer dieser Periode ausgetriebenen

Tabelle 2.

Entgasungs-Periode	Abgegebene Gasmenge pro Minute	Beobachtet während einer Glühdauer von	Gasmenge, die einer Widerstandsänderung von $1 \cdot 10^{-4}$ Ohm entspricht
1	$22{,}3 \cdot 10^{-5}$ cm³	30 . 15 sec 9 . 15 „	$17{,}9 \cdot 10^{-5}$ cm³
2	25,6	30 . 14 „	17,0
4	10,4	30 . 14 „	5,8
9	12,1	30 . 14 „	10,2
11	2,0	12 . 12 „	3,7
Mittel	14,5	—	10,9

[1]) Suhrmann, l. c.

[2]) Von einer weiteren Erwärmung mußte abgesehen werden, da zur Erreichung dieser Temperatur bereits eine Stromstärke von 4,7 Amp. benötigt wurde, und bei weiterer Erhöhung der Stromstärke eine Gefährdung der Einschmelzstellen zu befürchten war.

Gasvolumina bestimmen. Aus diesen und der Widerstandsänderung nach der betreffenden Periode wurde sodann die in der letzten Kolonne der Tabelle 2 angegebene Gasmenge (bezogen auf $p = 760$ mm Hg) ermittelt, der eine Widerstandsänderung von $1 \cdot 10^{-4}$ Ohm entspricht.

Innerhalb der ersten Entgasungsperioden war der beobachtete Druckrückgang zum Teil auch durch eine Gasabgabe der Glaswände erfolgt. Die aus ihm bestimmte Gasmenge mußte also größer sein, als die tatsächlich vom Draht während der Glühungen abgegebene. Im Verlauf der späteren Perioden war die Gasabgabe der Glaswände von verschwindendem Einfluß gegenüber der Gasabgabe des Drahtes. Hingegen wird infolge des fortgeschrittenen Entgasungszustandes des Drahtes das Bestreben, im abgeschlossenem Hochvakuumraum vorhandene Gasreste zu absorbieren, stärker zur Geltung kommen[1]), und es muß eine während der Dauer einer Glühung zu geringe Gasabgabe resultieren.

Berücksichtigt man die innerhalb dieser Fehlermöglichkeiten gute Übereinstimmung der in Tabelle 2 angeführten Werte für die abgegebenen Gasmengen, sowie die auch schon oben erwähnte Übereinstimmung der Widerstandszunahmen mit der größeren Wahrscheinlichkeit einer Zunahme der Gasbeladung, so gelangt man zu der Überzeugung, daß auch beim Platindraht wie beim Eisendraht, bei dem Strukturänderungen durch Unterlassen jeglichen Erhitzens vermieden wurden, die Widerstandsänderungen[2]) nur in Abhängigkeit von den Änderungen der Gasbeladung erfolgt sind, oder daß Strukturänderungen nur in unmittelbarer Abhängigkeit von den Änderungen der Gasbeladung erfolgen können, wie auch M. A. Schirmann erwähnt hatte.

Die für die Entgasung wichtigen Daten sind in der Tabelle 3 enthalten. Die Glühdauer stellt hierbei analog der Gepflogenheit anderer Autoren die Summe der Einzelglühdauer in Minuten dar. Das Ein- und Ausschalten des Stromes geschah durch eine Kontaktuhr. Die angegebenen Drucke sind Mittelwerte aus Druckmessungen, die in Abständen von je 15 und später je 30 Minuten während der einzelnen Entgasungsperioden vorgenommen wurden. Wie jedoch schon erwähnt, weichen die verschiedenen Drucke einer Periode nicht allzusehr von diesen Mittelwerten ab. Die

[1]) Simon, ZS. f. techn. Phys. **5**, 221, 1924.

[2]) Die Widerstandsänderung hängt im allgemeinen von einer begrenzten Anzahl von Parametern ab, so von Gasbeladung, Strukturänderungen, Verunreinigungen u. a. Der Verfasser hat seiner Ansicht nach alle Änderungsmöglichkeiten mit Ausnahme der Gasbeladung möglichst eliminiert, so daß die in Fig. 4 vorliegende Widerstandsabhängigkeit von der Glühdauer eine Funktion der fortschreitenden Entgasung allein darstellen dürfte.

Tabelle 3.

EZ	Gesamtdauer der Einzelglühungen	Dauer[1]) der Einzelglühungen	Stromstärke	Druck in mm Hg	W_{20} in Ohm
0	—	—	—	—	0,9131
1	45 Min.	15 Sek.	1,3 Amp.	$0{,}65 \cdot 10^{-5}$	0,9075
2	50 „	14 „	1,58 „	1,84	0,9000
3	50 „	14 „	1,58 „	1,65	0,8961
4	50 „	14 „	1,60 „	0,8	0,8872
5	50 „	14 „	1,60 „	0,9	0,8810
6	85 „	14 „	1,60 „	0,74	0,8673
7	70 „	14 „	1,60 „	0,9	0,8628
8	100 „	14 „	1,58 „	0,55	0,8489
9	116 „	14 „	1,8 „	0,5	0,8348
10	164 „	14 „	1,18 „	0,37	0,8256
11	240 „	12 „	1,61 „	0,20	0,8125
12	60 „	8,6 „	1,63 „	0,3	0,8082
13	60 „	8,6 „	1,62 „	0,46	0,8071
14	100 „	8,6 „	1,64 „	0,28	0,8065

Widerstandsmessungen erfolgten stets erst, nachdem der Draht vollständig abgekühlt war, bei Zimmertemperatur. Während dieser Messungen, sowie

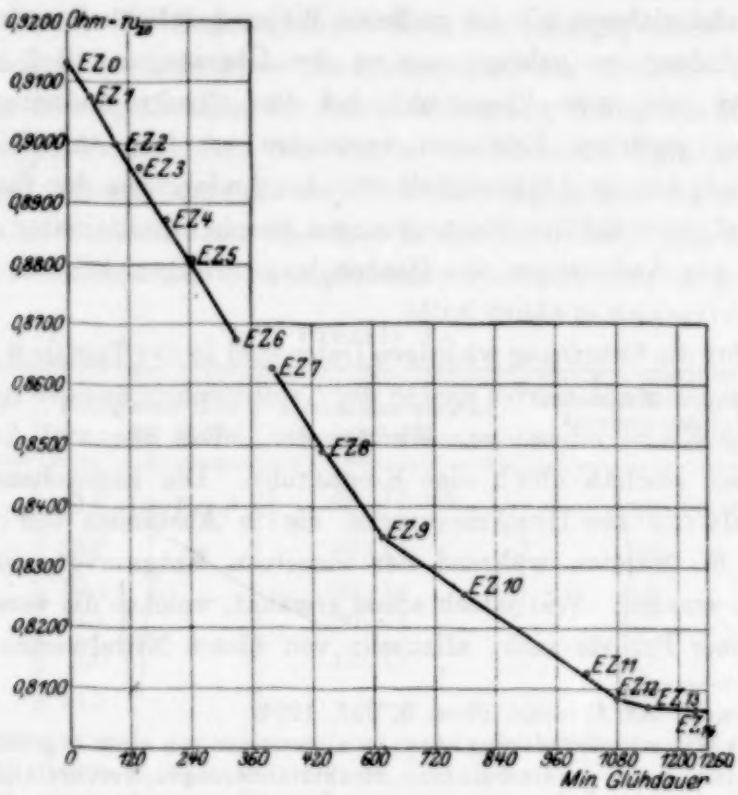


Fig. 4.

[1]) Die Summe der Dauer einer Einzelglühung und der darauf folgenden Abkühlung betrug stets 30 Sekunden.

überhaupt außerhalb der Entgasungsperioden, wurde ein Druck von etwa 10^{-9} bis 10^{-10} mm Hg aufrechterhalten.

Die in Tabelle 3 gemachten Druckangaben lassen bereits vier Abschnitte verschieden starker Gasabgabe erkennen. Diese Abschnitte treten auch deutlich in dem Verlauf der Widerstandskurve in Fig. 4 auf. Der Entgasungszustand 7 zeigt insofern eine Abweichung, als aus den bei Tabelle 1 bereits angeführten Gründen eine erneute Gasaufnahme des Drahtes stattgefunden hatte. Bei den EZ 13 und 14 war zwar durch Verkürzen der Einzelglühdauer bei längerem Abkühlenlassen während der Entgasung ein stärkerer Druckrückgang erreicht worden; doch muß aus den verhältnismäßig schwachen Widerstandsänderungen geschlossen werden, daß in diesen Fällen die Gasabgabe des Drahtes während der einzelnen Entgasungszeiten durch das Vorliegen besonders günstiger Absorptionsbedingungen wieder aufgehoben wurde[1]). Es stellt nach dieser Auffassung der erreichte Entgasungszustand nicht die vollständige Entgasung dar, sondern nur die mit den vorhandenen Mitteln erreichbare.

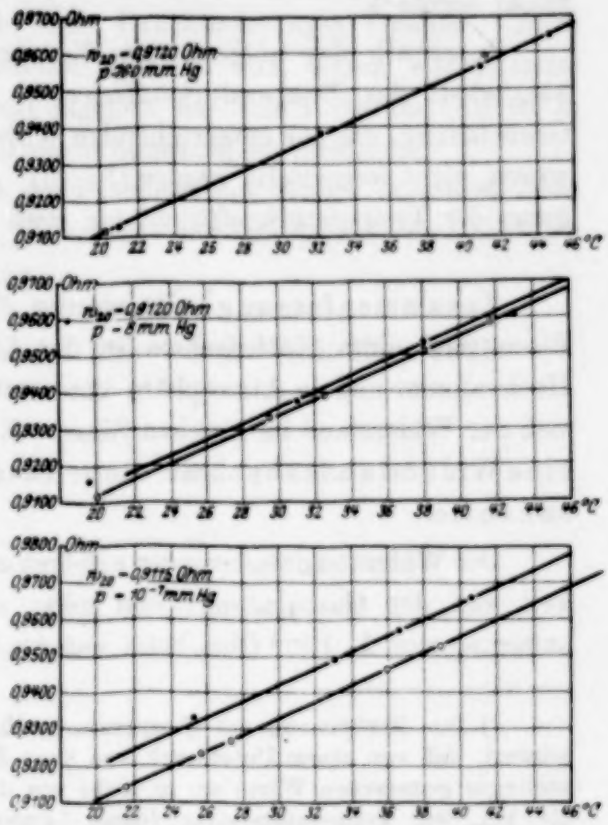


Fig. 5.

Aus der gesamten Widerstandsänderung von rund 12 Proz. und der in Tabelle 2 ermittelten Gasmenge für eine Widerstandsänderung von $1 \cdot 10^{-4}$ Ohm folgt, daß die durch den gesamten Entgasungsprozeß aus dem Draht ausgetriebene Gasmenge das 20 fache des Drahtvolumens beträgt.

Die Untersuchungen des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes fanden innerhalb eines Temperaturbereiches von 16 bis 45° C statt.

---

[1]) Auf dieser Tatsache beruht das Absorptionsmanometer von M. A. Schirmann (Phys. ZS. **25**, 634, 1924).

Die hierbei notwendige Erwärmung des Ölbades erfolgte durch eine elektrische Glühlampe. Bei dieser Anordnung erfolgte sowohl der Temperaturanstieg wie auch -abstieg so langsam (während mehrerer Stunden), daß eine für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung genügende Übereinstimmung der Drahttemperatur mit der gemessenen Ölbadtemperatur erreicht wurde [1]).

Innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches konnte eine Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von geringen Änderungen der Gasbeladung, die aus entsprechenden Widerstandsänderungen zu schließen waren, nicht festgestellt werden (Fig. 5). Mit fortschreitender Entgasung nahm der Temperaturkoeffizient um etwa 10 Proz. zu.

Zusammenfassung. Es wurden die Widerstandsänderungen eines Eisen- und eines Platindrahtes in der Abhängigkeit vom Gasgehalt im Hochvakuum und in Atmosphäre untersucht. Bei beiden Metallen ändert sich der Widerstand im gleichen Sinne. Einer Gasabgabe entspricht eine Widerstandsabnahme, einer Gasaufnahme eine Widerstandszunahme.

Die Widerstandsänderungen erfolgen anscheinend in linearer Abhängigkeit von der Gasbeladung; und zwar entsprechen einer Widerstandsänderung von $1 . 10^{-4}$ Ohm beim untersuchten Eisendraht eine Änderung

---

[1]) Die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten war zunächst dadurch erschwert, daß von einem Unterdruck von 8 mm Hg an die während des Temperaturanstieges gemessenen Werte um so mehr von den zugehörigen Widerstandswerten, die bei dem Temperaturabstieg (ohne Lampe) gemessen wurden, abwichen, je niedriger der erreichte Druck war. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ließ sich über diese Erscheinung folgendes feststellen:

Unter Einwirkung des Lichtes der zur Erwärmung des Ölbades benutzten Glühlampe nimmt der Widerstand des untersuchten Platin- und wie schon erwähnt auch des Eisendrahtes zu. Dieser Zusatzwiderstand erreicht innerhalb 5 bis 8 Min. nach Einschalten der Lampe einen konstanten Wert, der als rein additive Größe zu dem jeweils bestimmten Drahtwiderstand auftritt. Er ist innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches unabhängig von der Temperatur, abhängig aber von dem umgebenden Druck. Er erreicht eine meßbare Größe bei einem Druck von 8 mm Hg, und wird um so größer, je höher das erreichte Vakuum wurde. (Fig. 5 zeigt deutlich die hierdurch bewirkte parallele Verschiebung der Widerstandskurve.) Bei Verwendung eines elektrischen Tauchsieders zur Erwärmung des Ölbades trat der Zusatzwiderstand nicht auf. Jedoch wurde von einer derartigen Erwärmung abgesehen, da in diesem Falle der Temperaturanstieg schwerer zu regulieren war. Auch konnte bei der Konstanten Größe dieses Zusatzwiderstandes sein Einfluß bei dem Vergleich der gefundenen Widerstandswerte genügend berücksichtigt werden.

Die eingehende Untersuchung und genaue Festlegung des Zustandekommens des Zusatzwiderstandes muß einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

der Gasbeladung um $5 . 10^{-4}$ Volumenteile, beim untersuchten Platindraht um $2 . 10^{-2}$ Volumenteile, die volumetrisch bestimmt wurden.

Der Widerstand des Platindrahtes nahm während einer Gesamtglühdauer von 1200 Minuten um 12 Proz. in linearen Stufen ab.

Beim Fe-Draht ließen sich Widerstandsänderungen (durch Änderungen der Gasbeladung) bereits durch bloße Druckänderungen erzielen. Beim Pt-Draht, der vorher in Wasserstoff geglüht war, waren Widerstandsänderungen (größere Gasabgaben) dagegen nur durch starkes Glühen in einem weitgehendst entgasten Hochvakuumraum zu erreichen.

Der Temperaturkoeffizient des Platindrahtes wurde in einem Temperaturbereich von 16 bis 45° C untersucht und läßt daraus keine Schlüsse auf den Einfluß der Gasbeladung zu.

III. Physikalisches Institut der Universität Wien, März 1925.

Über die Gesamtstärke der von einem Zustande ausgehenden Absorptionslinien.

Von **W. Kuhn** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 14. Mai 1925.)

Unter Voraussetzung einer weitgehenden Gültigkeit der Ansätze der klassischen Dispersionstheorie wird ein quantentheoretisches Summengesetz formuliert, wonach die Gesamtintensität der von einem Absorptionsgebiet umfaßten Linien in Beziehung steht zu der Anzahl von Elektronen, welche mit der Gesamtheit der von ihnen wesentlich abhängigen Übergangsprozesse mit dem genannten Absorptionsgebiet verknüpft sind.

Es scheint eine gemeinsame Eigenschaft aller Atome in allen stationären Zuständen zu sein, daß Licht geeigneter Frequenz absorbiert werden kann. Diese Eigenschaft kann durch Einwirkung äußerer Felder modifiziert, aber niemals vernichtet werden. Man kann zur Vermutung geführt werden, daß diesem Tatbestande eine exakte Gesetzmäßigkeit zugrunde liegen könnte. In dieser Note wird der Versuch gemacht, eine solche Gesetzmäßigkeit näher zu formulieren. Die Betrachtung geht aus von den Ansätzen der Dispersionstheorie und fußt auf der Annahme, daß diese Ansätze für kurze Wellenlängen ein Resultat ergeben, das mit der klassischen Streuungstheorie für Röntgenstrahlen in Übereinstimmung steht.

Wir betrachten vorerst ein Wasserstoffatom im Normalzustande (0). Durch Licht von der Frequenz $\nu_1, \nu_2, \ldots \nu_r$ kann das Atom übergeführt werden in eine Reihe von Zuständen höherer Energie $(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots \varepsilon_r)$, wobei die Quantenzahlen, welche die Bewegungen des Elektrons charakterisieren, eine Wertereihe durchlaufen. Wir nehmen an, daß unter Bestrahlung mit einer Frequenz ν, die nicht mit einer der Frequenzen $\nu_1, \nu_2, \ldots \nu_r$ nahe zusammenfällt, das schwingende Dipolmoment des Atoms im Anschluß an die klassische Dispersionstheorie dargestellt werden kann durch:

$$\frac{\mathfrak{P}}{\mathfrak{E}} = \frac{1}{4\pi^2}\,\frac{e^2}{m}\sum_{i=1}^{r}\frac{p_i}{\nu_i^2 - \nu^2}, \tag{1}$$

wo $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{E}$ die Amplituden des Dipolmoments und des Vektors des einfallenden Lichtes bedeuten und wo p_i als die Zahl der Dispersionselektronen, die dem Übergange $(0 \to i)$ zugeordnet ist und die mit der

Zahl der Absorptionselektronen indentisch sein soll[1]), bezeichnet werden kann. Für Frequenzen $\nu \gg \nu_0$ geht dieser Ausdruck über in:

$$\frac{\mathfrak{P}}{\mathfrak{E}} = -\frac{e^2}{4\pi^2 m}\frac{1}{\nu^2}\sum_{i=1}^{r} p_i.$$

Nun ist die Zerstreuung, welche dem Streuvektor $\mathfrak{P}$ entspricht, bekanntlich gleich

$$-\frac{dE}{dt} = \frac{(2\pi\nu)^4}{3c^3}\mathfrak{P}^2.$$

Also ergibt sich für die Energie, die in der Zeiteinheit pro Atom zerstreut wird:

$$-\frac{dE}{dt} = \frac{e^4}{3c^3m^2}\left(\sum_{i=1}^{r} p_i\right)^2 \mathfrak{E}^2. \qquad (2)$$

Setzt man hierin $\sum_i p_i = 1$, so erhält man den von J. J. Thomson hergeleiteten theoretischen Ausdruck, der in Versuchen über die Zerstreuung von Röntgenstrahlen eine so bedeutungsvolle Anwendung gefunden hat und dessen allgemeine Gültigkeit vom Gesichtspunkte der Quantentheorie wohl darin zu suchen ist, daß im Röntgengebiet das Energiequantum $h\nu$ groß ist gegenüber der Bindungsenergie der Elektronen im Atom.

Die Annahme, daß die Dispersionsformeln (1) wenigstens auf der kurzwelligen Seite von ν_i und bis zu recht hohen Frequenzen ν allgemein gültig bleiben, führt also zu der Erwartung, daß $\sum p_i = 1$ sei. Es ist hierbei wohl zu beachten, daß für die kontinuierliche Absorption jenseits der Seriengrenze die Summe durch ein Integral zu ersetzen ist. Was den Vergleich mit der Erfahrung anbetrifft, so kann eine Prüfung der Summenbeziehung für Wasserstoff nicht angestellt werden, da entsprechende Absorptionsmessungen nicht vorhanden sind.

In gewissen Fällen, wie z. B. bei den neutralen Alkaliatomen, erscheint es möglich, einen Teil des Absorptionsspektrums einer Gruppe von Übergangsprozessen zuzuordnen, in der einerseits nur solche Prozesse vorkommen, bei denen der Bewegungszustand nur eines einzigen Elektrons

[1]) Vgl. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921, und R. Ladenburg und F. Reiche, Naturw. **11**, 584, 1923. Nach den Ansätzen dieser Verfasser sind die durch (1) definierten p_i mit den Einsteinschen Übergangswahrscheinlichkeiten und damit mit dem Betrage der Absorption innerhalb der Gebiete selektiver Absorption verknüpft durch die Beziehung:

$$B_0^i = p_i \frac{\pi e^2}{m}\frac{1}{h\nu}.$$

eine wesentliche Veränderung erfährt, und in der andererseits auch im wesentlichen alle Übergangprozesse enthalten sind, für die der Bewegungszustand des betreffenden Elektrons maßgebend ist; in solchen Fällen liegt es nahe, wegen der Analogie zum Falle des Wasserstoffs für diesen Teil des Spektrums $\sum p_i = 1$ zu setzen[1]).

Bisher wurden Atome im Normalzustande betrachtet. Ihrer Natur nach müßte indessen die Begründung des Summensatzes für alle Zustände eines Atoms Gültigkeit haben. Nur ist hier bei der Summation zu beachten, daß man für Spektrallinien, die der Möglichkeit für Quantensprünge nach niedrigeren Zuständen entsprechen, negative p-Werte einsetzen muß[2]). Man erhält so für die Stärke der Serienlinien und der kontinuierlichen Absorption in den einzelnen Zuständen so viele Beziehungen wie stationäre Zustände vorhanden sind.

Im Gebiete hoher Quantenzahlen kann der genannte Satz über die p-Summen direkt aufgefaßt werden als Forderung des Korrespondenzprinzips. Im Gebiete kleiner Quantenzahlen bezeichnet dann unsere Gesetzmäßigkeit, falls die benutzten Dispersionsansätze sich bestätigen sollten, eine Verschärfung der Forderungen des Korrespondenzprinzips und weist damit eine gewisse Verwandtschaft auf mit den von Ornstein und Burger aufgestellten Forderungen über die Intensität von Multiplettlinien, die zu einer von Heisenberg[3]) formulierten Verschärfung des Korrespondenzprinzips Anlaß gegeben haben.

Während die letzteren Regeln sich auf die relativen Intensitäten zusammenhöriger Spektrallinien beziehen, handelt es sich bei unserer

[1]) Der p-Wert ist für die beiden D-Linien in nicht leuchtendem Na-Dampf mit Hilfe der magnetischen Rotationsdispersion von R. Minkowski gemessen worden. (Vgl. R. Minkowski, Ann. d. Phys. **66**, 206, 1921, und R. Ladenburg und R. Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921.) Als Intensität für die beiden D-Linien zusammen wird ein Wert von $p = 1$ angegeben. Falls das eben formulierte Summengesetz richtig ist, so müßte dieser Wert ein wenig zu hoch liegen, da die folgenden Serienglieder und die kontinuierliche Absorption bei der Summenbildung mitzurechnen sind. Was die kontinuierliche Absorption jenseits der Seriengrenze betrifft, so läßt sich aus Messungen des Absorptionskoeffizienten von G. R. Harrison (Phys. Rev. **24**, 206, 1921) für den Fall des Na schließen, daß $\int p_{\text{kont}}$ wahrscheinlich etwa gleich 0,1 oder etwas kleiner sein dürfte; ein Beitrag von derselben Größenordnung dürfte von den höheren Seriengliedern zu erwarten sein.

[2]) H. A. Kramers, Nature **113**, 673, 1924, in welcher Arbeit mit Rücksicht auf die Einsteinsche negative Absorption eine allgemeine Theorie des Zusammenhangs zwischen den Absorptions- bzw. Emissions- und den Dispersionseigenschaften der Atome gegeben ist. Siehe auch H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925.

[3]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617 ff., 1925.

Summenbeziehung jedoch um einen Satz, der die Absolutwerte der Intensitäten betrifft und der die Berechnung dieser Werte erlauben dürfte, wenn die relativen Werte bekannt wären.

Bei anderen Substanzen als Wasserstoff hat man im allgemeinen mit verschiedenen Gruppen von Elektronen zu rechnen.

Hier hängt die klassische Streuung bekanntlich davon ab, wie sich die Wellenlänge des einfallenden Lichtes zum Abstande der schwingenden Elektronen im Atom verhält. Eine Formel wie (1) kann hier noch immer Gültigkeit beanspruchen, wenn dieses Verhältnis groß gegen Eins ist. In dem Falle, daß praktisch die ganze Absorption des Atoms Wellenlängen entspricht, bei denen diese Forderung erfüllt ist, liegt es daher nahe, die obige Betrachtung dermaßen zu erweitern, daß man $\sum p_i$ gleich der Anzahl n der Elektronen im Atom setzt. Falls es insbesondere möglich ist, einen Teil des Absorptionsspektrums einer Gruppe von τ Elektronen im Atom zuzuordnen, in ähnlicher Weise wie es möglich erschien, Teile des Absorptionsspektrums z. B. in neutralen Alkaliatomen den Übergängen eines einzigen Elektrons zuzuordnen, so möchte man für diesen Teil des Absorptionsspektrums ansetzen: $\sum p_i = \tau$. Man darf dabei erwarten, daß diese Beziehung mit großer Annäherung erfüllt ist, falls die Dimension der betrachteten Elektronengruppe klein ist gegenüber den Wellenlängen des zugehörigen Absorptionsbereichs, auch wenn diese Wellenlängen, verglichen mit den Dimensionen des ganzen Atoms, nicht groß sein sollten.

Eine vorläufige Prüfung dieser Beziehung scheint möglich zu sein beim Helium, wo $\sum p_i = 2$ sein sollte. Es liegen für He Messungen der Dispersion[1]) vor zwischen $\lambda = 6438$ Å.-E. und $\lambda = 2379$ Å.-E. Die Resonanzlinie von He liegt bei 584,4 Å.-E, die Seriengrenze bei 503 Å.-E. Falls man die Abhängigkeit des Koeffizienten der kontinuierlichen Absorption von der Wellenlänge in der Form[2]) $C \cdot \lambda^3$ ansetzt ($\lambda < \lambda$-Seriengrenze), so ergeben sich unter Anpassung der p-Werte an den ersten und letzten Punkt der Dispersionskurve: $p_{584} = 0{,}462$; $\int_{\lambda=503}^{0} d\,p_{\text{kont}} = 1{,}03$. Wegen der Unsicherheit des Ansatzes, betreffend die hier sehr bedeutsame kontinuier-

[1]) Eine ausführliche Zusammenstellung und Kritik der verschiedenen Messungen ist neulich gegeben worden von Herzfeld und Wolf, Ann. d. Phys. **76**, 71, 1925; **76**, 576, 1925.

[2]) Über die theoretische Begründung dieser im Bereich der Röntgenspektren experimentell gefundenen Gesetzmäßigkeit vgl. H. A. Kramers, Phil. Mag. **46**, 836, 1923.

liche Absorption, und wegen der Möglichkeit für das Vorhandensein weiterer Gebiete selektiver Absorption bei kürzeren Wellenlängen als 500 Å.-E steht dieses Resultat nicht im Widerspruch mit der Erwartung, daß die p-Summe für He exakt gleich 2 ist.

Was die Anwendung des Satzes auf Spektren komplizierterer Systeme, sowie z. B. auf die optischen Molekülspektren, betrifft, so könnte man hier umgekehrt versuchen, durch Messung von p-Summen oder Integralen Anhaltspunkte für die Zahl der ein Absorptionsgebiet erzeugenden Elektronen zu erhalten.

In neuerer Zeit, vgl. z. B. R. v. Nardorff, Phys. Rev. **24**, 113, 1924, und M. Siegbahn, Naturw. **12**, 1212, 1924, ist auch die Brechung im Gebiete der Röntgenstrahlen gemessen, durch Beziehungen wie (1) darzustellen versucht und zur Bestimmung der Besetzungszahlen innerer Elektronengruppen verwendet worden. Die Möglichkeit einer solchen Darstellung und Verwendung von Dispersionsmessungen dürfte wohl im Sinne der formulierten Summenbeziehungen liegen und von Bedeutung sein für die weitere Prüfung derselben an der Erfahrung.

Ich möchte Herrn Professor Bohr und Herrn Dr. Kramers an dieser Stelle danken für ihr freundliches Interesse an dieser Arbeit und möchte auch die Gelegenheit benutzen, um dem International Education Board zu danken, welches mir den Aufenthalt in Kopenhagen ermöglicht hat.

Kopenhagen, Universitetets Institut for teoretisk Fysik, Mai 1925.

Über den Gleitwiderstand von Metallkristallen.

Von **O. Haase** und **E. Schmid** in Berlin-Dahlem.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1925.)

Schubverfestigung (Zunahme des Gleitwiderstandes) mit der Dehnung und Dehnungsgeschwindigkeit und Schuberholung (Abnahme des Gleitwiderstandes) mit der Zeit und Temperatur von bei der Dehnung von Metallkristallen wirksamen Gleitsystemen wird untersucht. Die Elastizitätsgrenze von Zn („Kahlbaum")-Kristallen scheint durch eine konstante Schubspannung in Gleitfläche und -richtung charakterisiert.

In den letzten Jahren durchgeführte Untersuchungen haben den Beweis dafür erbracht, daß der Gleitwiderstand von Metallkristallen keineswegs eine konstante, vom Bearbeitungsgrad unabhängige Größe ist. Er erfährt vielmehr eine mit zunehmender Kaltreckuug fortschreitende Erhöhung, bisweilen auf das Mehrfache seines Ausgangswertes. Dieser „Kristallverfestigung" (Schubverfestigung) überlagert sich im Verlauf der Dehnung eine aus geometrischen Gründen hinzukommende „Orientierungsverfestigung". Durch Verwendung sehr kleiner Dehnungen, bei welchen die Lage der Gleitfläche praktisch unverändert bleibt, Orientierungsverfestigung also vermieden wird, haben M. Polanyi und E. Schmid die Schubverfestigung isoliert studiert[1]). Als Maß der Festigkeit war die Fließgeschwindigkeit bei bestimmter Spannung verwendet worden, durch deren Abnahme nach kleinen Reckungen die Verfestigung sich kundtut.

Als Gegenstück dieser Kristallverfestigung war in der „Kristallerholung" eine Erscheinung beschrieben worden, die bei völlig unveränderter Lage des Kristallgitters zu einer Abnahme des Gleitwiderstandes des verfestigten Kristalls führt (Schuberholung). Beobachtet wurde diese Erscheinung wieder durch die Fließgeschwindigkeit der Kristalle, die nach vorangegangener Abnahme durch Verfestigung nach geeigneten Ruhepausen einen neuerlichen Anstieg aufweist.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich erneut mit der Schubverfestigung und Schuberholung gedehnter Metallkristalle[2]). Außer der Beibringung von weiterem Beobachtungsmaterial nach der Fließgeschwindigkeitsmethode (Erholungsdiagramm von Sn), trachteten wir durch Bestimmung

---

[1]) M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 684, 1925. Im folgenden als l. c. bezeichnet.

[2]) Über die gleichzeitige Verfestigung, bzw. Erholung gegenüber Zerreißen (Reißverfestigung bzw. Reißerholung) vgl. E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 918, 1925.

der Elastizitätsgrenze[1]) (Streckgrenze) den Gleitwiderstand der wirksamen Gleitfläche direkt zu messen. Es ergab sich dabei auch einiges Beobachtungsmaterial für die Frage nach der Existenz einer wahren Elastizitätsgrenze der Kristalle.

Durch Aufnahme von Dehnungskurven mit sehr verschiedenen Dehnungsgeschwindigkeiten (Dehnungsfließkurven) wird ferner die Abhängigkeit des Anstieges des Gleitwiderstandes von der Abgleitgeschwindigkeit gezeigt.

Schließlich wird an Hand der Dehnungskurven der Zn-Nachdehnung (Abgleitung entlang einer Prismenfläche I. Art nach erschöpfter Basisgleitung) hervorgehoben, daß sie, als bisher einzig beobachteter Fall, unter sinkendem Gleitwiderstand vor sich geht. Eine vollständige Erklärung dieser Beobachtung konnte bisher nicht gegeben werden.

I. Erhöhung des Gleitwiderstandes, Schubverfestigung.

1. Anstieg der Elastizitätsgrenze bei nur geringen Dehnungen. Wie seinerzeit hervorgehoben[2]), geht bereits aus der Form der Dehnungskurve von Metallkristallen in der Regel eine die Dehnung begleitende Schubverfestigung hervor. Die Dehnungskurven zeigen zumeist einen dauernden Lastanstieg, während bei gleichbleibender Schubfestigkeit der wirkenden Gleitfläche ein dauernden Lastabfall erfolgen müßte[3]). Die zur Aufrechterhaltung der Abgleitung notwendige Schubspannung in der Gleitfläche erfährt somit eine Erhöhung, bei Zn bei gewöhnlicher Temperatur und mittleren Dehnungsgeschwindigkeiten z. B. bis auf das 20fache. Diese Zunahme erfolgt nicht gleichmäßig während des ganzen Dehnungsvorgangs. Der erste Teil der Dehnung ist durch eine erheblich größere Verfestigung ausgezeichnet. Später, von höchstens 2 Proz. Dehnung ab, erfolgt dann geringere Verfestigung und zwar annähernd linear mit zunehmender Reckung.

In der eingangs erwähnten Arbeit haben nun M. Polanyi und E. Schmid die Verfestigung vor allem in jenem ersten Teile der Dehnung,

---

[1]) Aus der sich bei bekannter Lage der Gleitelemente Schub- und Normalkomponente auf die Gleitfläche am Beginn der Abgleitung berechnen lassen.

[2]) H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. Phys. **12**, 58, 1922; E. Schmid, ZS. f. Phys. **22**, 328, 1924.

[3]) Auch in jenen Fällen, in denen bisher ein Abfall der Last beobachtet wurde (bei Sn-Kristallen und Zn-Kristallen mit besonders querliegender Gleitfläche), wurde ein Anstieg des Gleitwiderstandes nachgewiesen. Eine Ausnahme bildet nur die Nachdehnung des Zn-Kristalles, worauf am Schluß dieser Arbeit noch besonders eingegangen wird.

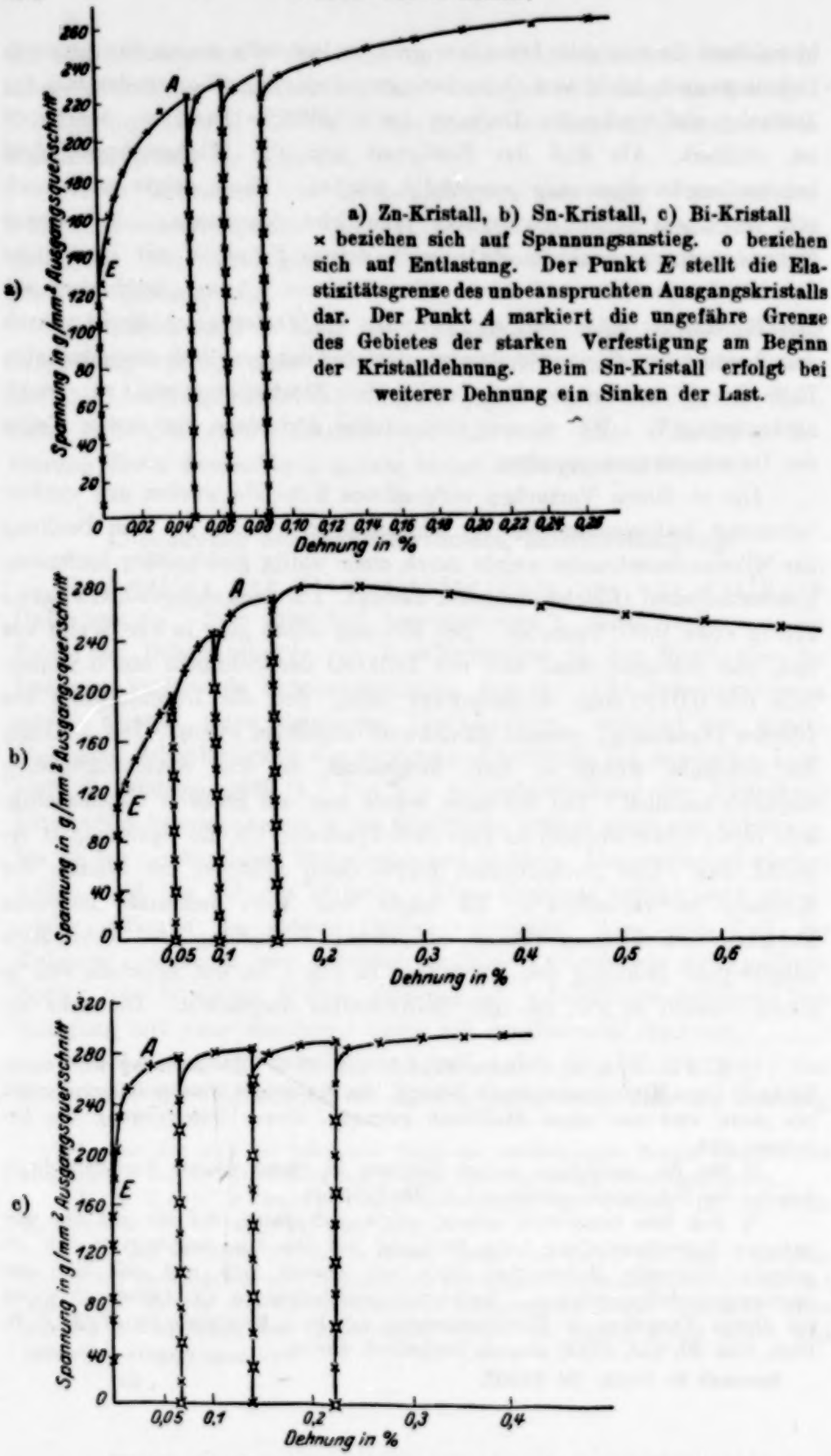
in welchem sie einerseits besonders groß, andererseits wegen der geringen Dehnung noch nicht von Orientierungsverfestigung, die von der mit der Dehnung einhergehenden Drehung der Gleitfläche herrührt, überlagert ist, studiert. Als Maß der Festigkeit war die Fließgeschwindigkeit bei bestimmter Spannung verwendet worden. Diese zeigte auch nach sehr geringen Reckungen bereits erhebliche Abnahmen. Mit einem Dehnungsapparat nach M. Polanyi[1]), dessen Schraube mit besonderer Sorgfalt hergestellt worden war (Ganghöhe = 0,5 mm), trachteten wir nun für diesen ersten Teil der Dehnung die Verfestigung direkt, durch den Anstieg des Gleitwiderstandes, dem bei der praktisch unveränderten Lage der Gleitelemente der Anstieg der Elastizitätsgrenze entspricht, nachzuweisen[2]). Hierzu war eine exakte Aufnahme des ersten Teiles der Dehnungskurve vonnöten.

Die zu diesen Versuchen verwendeten Kristalle wurden mit größter Schonung, insbesondere bei der Einspannung, behandelt. Die Drehung der Mikrometerschraube wurde durch einen völlig gleichmäßig laufenden, kommutierbaren Gleichstrommotor besorgt. Die Senkungsgeschwindigkeit betrug etwa 0,0015 mm/sec. Die Messung selbst ging in der Weise vor sich, daß jedesmal, wenn sich der Teilkreis der Schraube um 5 Skalenteile (= 0,0139 mm) weiterbewegt hatte, der die Durchbiegung des Bleches (Spannung) gebende Skalenwert abgelesen wurde. Die Senkung der Schraube wurde so weit fortgesetzt, bis der Spannungsanstieg merklich nachließ. Die Schraube wurde nun mit größerer Geschwindigkeit (etwa 0,008 mm/sec) so weit zurückgedreht, bis die Spannung 0 erreicht war. Das Zurückdrehen mußte rasch erfolgen, um Fließen des Kristalls zu vermeiden[3]). Es folgte nun noch mehrmals langsame Dehnung von kleinem Betrag und rasche Entlastung und schließlich ausgiebigere Dehnung des Kristalls. In Fig. 1 ist das Ergebnis von je einem Versuch an Zn-, Sn- und Bi-Kristallen dargestellt. Die sehr er-

[1]) M. Polanyi, ZS. f. techn. Phys. **6**, 121, 1925. Die Dehnung wird durch Senkung einer Mikrometerschraube besorgt, die die untere Einspannklemme trägt. Die obere wird von einem Stahlblech getragen, dessen Durchbiegung die Belastung gibt.

[2]) Für die ausgiebige weitere Dehnung ist dieser direkte Nachweis durch Angabe der Schubspannungskurve l. c. durchgeführt.

[3]) Daß dies tatsächlich gelang, zeigte sich daran, daß die aus der veränderten Schraubenstellung beim Rückgang auf den Spannungswert 0 sich ergebende bleibende Deformation stets nur ebenso groß war, wie die zum Spannungsmaximum gehörige. Nachwirkungserscheinungen (Nachkürzung) waren bei diesen Versuchen in Übereinstimmung mit H. v. Wartenberg (Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 113, 1918) niemals beobachtet worden.



a) Zn-Kristall, b) Sn-Kristall, c) Bi-Kristall × beziehen sich auf Spannungsanstieg. o beziehen sich auf Entlastung. Der Punkt *E* stellt die Elastizitätsgrenze des unbeanspruchten Ausgangskristalls dar. Der Punkt *A* markiert die ungefähre Grenze des Gebietes der starken Verfestigung am Beginn der Kristalldehnung. Beim Sn-Kristall erfolgt bei weiterer Dehnung ein Sinken der Last.

Fig. 1. Anstieg der Elastizitätsgrenze durch geringe Reckung.

hebliche Verfestigung durch kleine Reckungen kommt deutlich durch den starken Anstieg der Elastizitätsgrenze (bzw. durch den prozentisch gleichen Anstieg des Gleitwiderstandes) zum Ausdruck. Eine Dehnung von 0,05 Proz. erhöhte beispielsweise die Elastizitätsgrenze des Zn-Kristalls um fast 100 Proz.

In zahlreichen (über 20fachen) Wiederholungen ergaben diese Versuche stets dasselbe Ergebnis. Sie beweisen aufs deutlichste das Vorhandensein der sehr erheblichen Schubverfestigung von Kristallen bei beginnender plastischer Deformation [1]).

Auch noch in anderer Hinsicht scheinen diese Versuche von Interesse. Sie liefern Anhaltspunkte für den Absolutwert der Elastizitätsgrenze (E) unbearbeiteter Metallkristalle [2]). Die hierfür aus solchen Dehnungskurven abgelesenen Werte (Dehnungen von größerem Betrag als 0,0025 Proz. konnten bereits als solche registriert werden), schwankten bei Sn zwischen 108 und 190 g/mm² (3 Versuche), bei Zn zwischen 53 und 251 g/mm² (21 Versuche) und bei Bi zwischen 148 und 228 g/mm² (3 Versuche). Möglicherweise sind diese Schwankungen durch die verschiedene Orientierung der Gleitebenen in den Kristallen bedingt.

Diese Vermutung scheint uns eine Versuchsreihe zu bestätigen, in der wir die Elastizitätsgrenze von Zn-Kristallen in Beziehung setzten zur Ausgangslage der Gleitelemente. Diese ist durch zwei Winkel gegeben. Als solche wählten wir den Winkel χ zwischen der Längsachse des Kristalls und der Gleitfläche und den Winkel λ zwischen Längsachse und Gleitrichtung. Die zu einer angelegten Zugspannung Z gehörige, auf die Gleitfläche bezogene Schubspannung S in der Gleitrichtung ist dann durch den Ausdruck $S = Z \sin\chi \cos\lambda$, die Normalspannung N durch $N = Z \sin^2\chi$ gegeben [3]).

Tabelle 1 zeigt das Ergebnis der Versuchsreihe. Es zeigt sich eine deutliche Abnahme der Elastizitätsgrenze mit zunehmendem χ (λ)-Winkel. Die Schubspannung dagegen scheint merklich konstant zu bleiben. Eine Ausnahme bildet nur der Kristall mit schrägster Ausgangslage der Gleit-

---

[1]) Dieser Beweis ist nun auch für den Zn-Kristall erbracht, der sich wegen des geringen Fließens vor Erreichen der Knickstelle A (Fig. 1) der Dehnungskurve der Untersuchung durch die Fließgeschwindigkeitsmethode entzieht.

[2]) Entlastung vor Erreichung der Spannung E (Fig. 1) führt die Schraube auf ihre Ausgangsstellung zurück, was ebenfalls das Fehlen von bleibender Dehnung in diesem Belastungsbereich anzeigt. Die kleinen Schwankungen, die sich hierbei bisweilen ergaben, lagen sowohl nach der Seite von Verlängerungen als von Verkürzungen und überstiegen nicht 0,001 Proz.

[3]) Vgl. z. B. P. Rosbaud und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 197, 1925.

Tabelle 1. Bestimmung der Elastizitätsgrenze von Zn-Kristallen.

Winkel zwischen Drahtachse u.		Elastizitätsgrenze	Schubspannung	Normalspannung
Gleitfläche (χ)	Gleitrichtung (λ)	(g/mm² Querschn.)	(g/mm² Basisfläche)	(g/mm² Basisfläche)
17° 30′	19° 30′	251	71,2	22,7
		231	65,5	20,9
19° 30′	21°	163	51,0	18,2
		119	37,2	13,3
		174	54,4	19,4
20	20°	185	59,9	22,0
		115	37,0	13,6
31° 30′	33°	53,0	24,1	14,6
		80,0	34,9	21,6
35°	36° 30′	78,6	36,3	25,9
		86,2	39,8	28,4
43°	43°	84,0	41,8	38,8
		84,8	42,2	39,2
44°	52° 30′	83,7	35,5	40,4
		82,7	35,2	39,9
		77,0	32,7	37,2
51° 30′	54°	77,1	34,9	46,3
		60,7	27,6	36,5
			$\overline{S} = 36$ g/mm² Basisfläche	

fläche. Die an zwei anderen Kristallen beobachteten, erheblich höheren Schubspannungen möchten wir, da hier auch vom Mittel wenig abweichende Werte erhalten wurden, für durch vorherige Verfestigung (vielleicht beim Einspannen) verursacht halten.

Die Versuche scheinen uns zu zeigen, daß die untersuchten Zn-Kristalle (zum mindesten bei der verwendeten Belastungsgeschwindigkeit) eine endliche Elastizitätsgrenze besitzen, die eine Funktion der Lage der Gleitelemente im Kristalldraht ist. Diese Funktion ist eine derartige, daß an der Elastizitätsgrenze die Schubspannung in der wirkenden Gleitfläche eine von der gleichzeitig wirkenden Normalspannung unabhängige Konstante ist, für die wir im Mittel den Wert 36 g/mm² Basisfläche erhielten. Die Elastizitätsgrenze E (in g/mm² Querschnitt) als Funktion der Orientierung wäre demnach durch den Ausdruck $E = \frac{36}{\sin \chi \cos \lambda}$ gegeben. Für Ausgangswinkel von Gleitfläche und -richtung von je 45° zur Längsachse, hätte sie ein Minimum von 72 g/mm².

Eine ähnliche Gesetzmäßigkeit war kürzlich für die Streckgrenze von Zn-Kristallen bei —185° C und bei Zimmertemperatur festgestellt

worden[1]). Es hatte sich dabei eine außerordentlich starke Abhängigkeit der „kritischen" Schubspannung vom Cd-Gehalt der Zn-Kristalle ergeben. Durch Extrapolation hat sich für die kritische Schubspannung an der Streckgrenze des Cd-freien Zn-Kristalls[2]) bei Zimmertemperatur der Wert 40 g/mm² Basisfläche ergeben. Dieser Wert beträgt nur 43 Proz. des für den Zn-„Kahlbaum"-Kristall bestimmten Wertes von 94 g/mm². Da in der vorliegenden Untersuchung ebenfalls Zn-„Kahlbaum" (mit 0,03 Proz. Cd als hauptsächlichste Verunreinigung) als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Kristalle verwendet wurde, so dürfte wohl auch die Schubspannung an der Elastizitätsgrenze des völlig Cd-freien Zn-Kristalls noch erheblich kleiner sein als der hier gefundene Wert von 36 g/mm². Jedenfalls ist die Schubfestigkeit der Basisfläche des Zn-Kristalls in der digonalen Achse I. Art (Gleitrichtung) eine außerordentlich

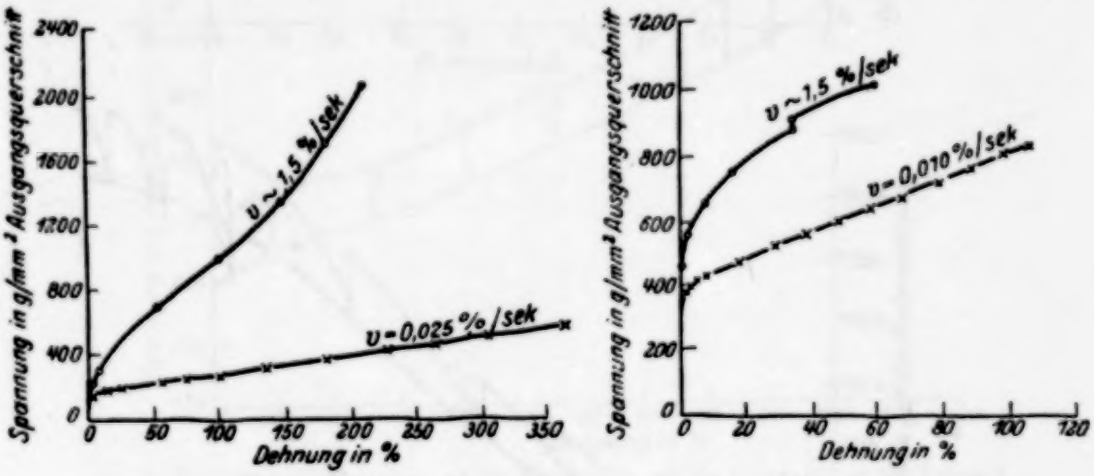


Fig. 2. Einfluß der Dehnungsgeschwindigkeit auf die Form der Dehnungskurve. a) Zn-Kristall. b) Bi-Kristall.
Die Dehnungsgeschwindigkeit v ist bei den einzelnen Kurven angeschrieben.

geringe. Die Frage, ob ihr endlicher Wert nicht überhaupt nur durch Verfestigung durch eingelagerte Fremdatome hervorgerufen wird, kann noch nicht beantwortet werden.

2. Einfluß der Dehnungsgeschwindigkeit. Außer von der Weite der Dehnung hängt der Anstieg des Gleitwiderstandes von Metallkristallen auch, und zwar in erheblicher Weise von der Geschwindigkeit der Dehnung ab. Dies geht sehr deutlich aus der Form der Dehnungs-

[1]) E. Schmid, Verh. d. Int. Kongr. f. angew. Math. u. Mech., Delft 1924. P. Rosbaud und E. Schmid, l. c.

[2]) Welcher jedoch noch die im Zn-„Kahlbaum" vorhandenen Spuren von Fe und Pb enthält.

kurven hervor, die von denselben Kristallen mit verschiedenen Dehnungsgeschwindigkeiten aufgenommen wurden[1]), wie sie in Fig. 2 für Zn- und Bi-Kristalle dargestellt sind[2]). Die langsame Dehnung erfolgte im

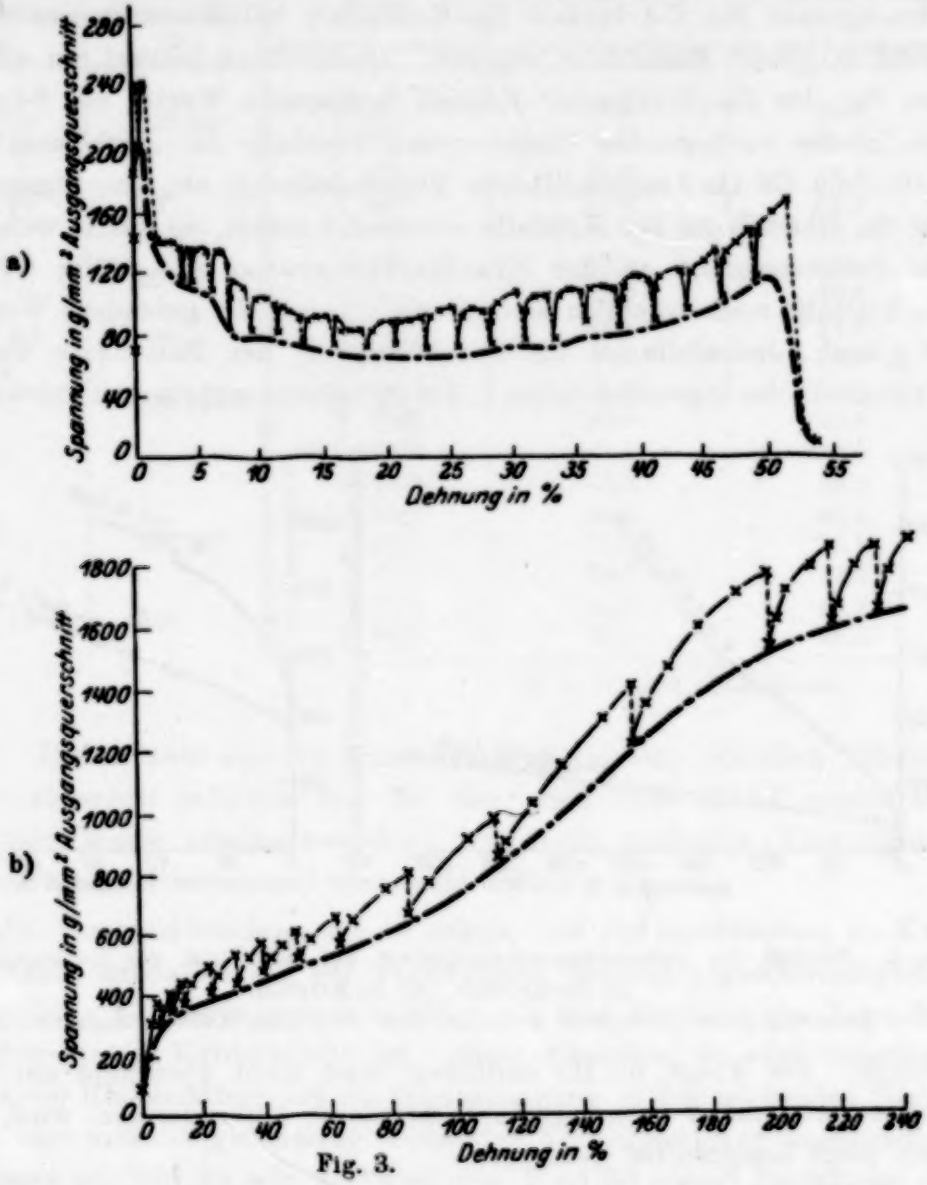


Fig. 3.

Polanyischen Dehnungsapparat, die rasche im Schopperschen Festigkeitsprüfer. Der wesentlich raschere Anstieg der Spannung mit zu-

[1]) Da die Form der Dehnungskurve von der Lage der Gleitelemente im Kristall abhängt (P. Rosbaud und E. Schmid, l. c.), ist die Verwendung identischer Ausgangslagen bei diesen Versuchen wesentlich.

[2]) Für den Sn-Kristall ist diese Darstellung unterblieben, da sich hier bei extrem langsamer Dehnung nur eine örtliche Flachschnürung ausbildet, die alsbald durchreißt (vgl. hierzu l. c.).

nehmender Dehnung bei den mit großer Geschwindigkeit aufgenommenen Kurven zeigt den in diesem Falle erheblich rascheren Anstieg des Gleitwiderstandes.

Um eine Annäherung an den Fall noch kleinerer (als der verwendeten) Dehnungsgeschwindigkeiten zu erhalten und so den Anstieg des Gleitwiderstandes zufolge der Dehnungsgeschwindigkeit möglichst zu eliminieren, wurden weitere Versuche in der Weise angestellt, daß die mit extrem langsamer (0,01 Proz. pro Sekunde) Geschwindigkeit vorgenommene Dehnung oftmals unterbrochen und der Kristall bis zum völligen Stillstand fließen gelassen wurde. Fig. 3 stellt derartige

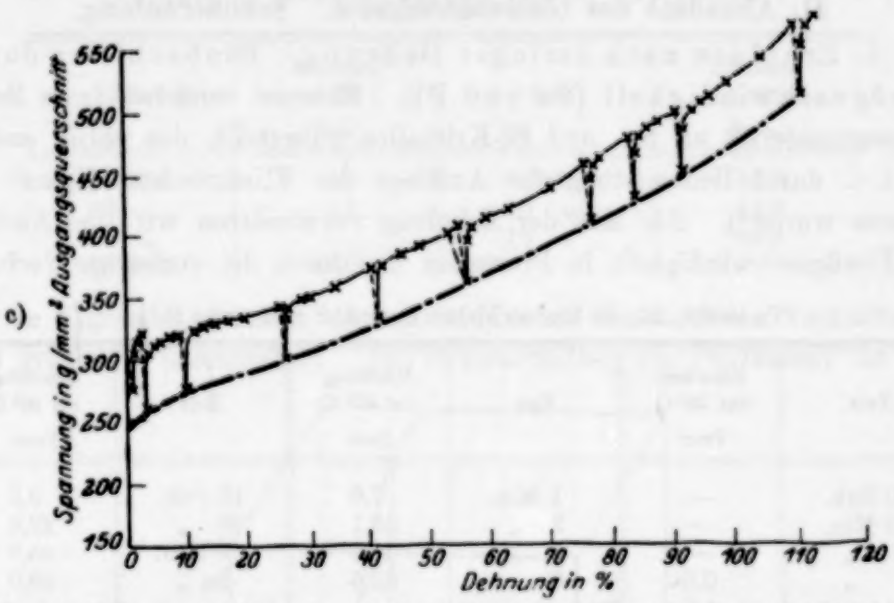


Fig. 3. Dehnungsfließkurven. a) Sn-Kristall [1]). b) Zn-Kristall. c) Bi-Kristall. Die Kristalle werden abwechselnd langsam um einen kleinen Betrag gedehnt und sodann fließen gelassen, bis keine merkliche Spannungserniedrigung mehr erfolgt [2]). Die Dehnungen sind voll, das Fließen gestrichelt gezeichnet. — Die Verbindungslinie der Endpunkte der Fließstrecken (strichpunktiert gezeichnet), stellt eine Annäherung an eine mit noch erheblich kleinerer Geschwindigkeit aufgenommene Dehnungskurve dar.

Dehnungsfließkurven für Sn-, Zn- und Bi-Kristalle dar. Die daraus extrapolierten Kurven unterscheiden sich nicht typisch von den mit größerer Geschwindigkeit aufgenommenen, sie verlaufen nur bei niedrigeren Spannungen. Sie weisen bei Zn und Bi ebenfalls Spannungsanstieg auf

[1]) Die Kleinheit der Dehnungswerte erklärt sich durch den Umstand, daß die Dehnung, die hier in einer örtlichen Flachschnürung besteht, auf die Gesamtlänge bezogen wurde.

[2]) Die hierzu nötigen Zeiten betragen am Anfang der Dehnung 10 bis 15 Minuten und steigen auf 30 bis 40 Minuten gegen Ende des Dehnungsversuchs.

und auch beim Sn-Kristall erfolgt nach anfänglichem, starkem Abfall der Spannung ein neuerlicher Anstieg derselben, der die Verfestigung mit zunehmender Dehnung nachweist.

Die bisherigen Versuche ergeben somit, daß bei der Dehnung von Metallkristallen mit steigender oder konstanter Dehnungsgeschwindigkeit (zum mindesten für Werte derselben größer als 0,01 Proz. pro Sekunde) ein dauernder Anstieg des Gleitwiderstandes erfolgt [1]). Der Anstieg erfolgt umso rascher, je größer die verwendete Dehnungsgeschwindigkeit ist.

II. Abnahme des Gleitwiderstandes. Schuberholung.

1. Erholung nach geringer Dehnung. Beobachtung durch Fließgeschwindigkeit (Sn und Bi). Hier sei zunächst jenes Beobachtungsmaterial an Sn- und Bi-Kristallen mitgeteilt, das völlig analog wie l. c. durch Beobachtung des Anstiegs der Fließgeschwindigkeit gewonnen wurde [2]). Als Maß der Erholung verwendeten wir den Anstieg der Fließgeschwindigkeit in Prozenten des durch die vorherige Verfesti-

Tabelle 2. Schuberholung von Sn-Kristallen.

Zeit	Erholung bei 20° C Proz.	Zeit	Erholung bei 40° C Proz.	Zeit	Erholung bei 60° C Proz.
30 Sek.	—	1 Min.	7,9	15 Sek.	9,3
2 Min.	—	2 „	33,1	30 „	22,6
5 „	—	5 „	44,3	1 Min.	34,6
10 „	0,6	10 „	63,6	2 „	88,0
30 „	1,0				
90 „	3,4				
14,5 Std.	46,5				
18 „	44,6				
22 „	73,0				

[1]) Vgl. jedoch die weiter unter besprochene Nachdehnung von Zn-Kristallen, die eine Ausnahme dieser Regel darstellt.

[2]) Diese Versuche werden in der Weise angestellt, daß der Kristall bis zur Erreichung einer bestimmten Spannung im Bereich EA (Fig. 1) plastisch gedehnt und sodann seine mittlere Fließgeschwindigkeit bestimmt wird. Die Spannung erniedrigt sich dabei. Nach neuerlicher Dehnung bis zur Erreichung der Ausgangsspannung beobachtet man ein Absinken der Fließgeschwindigkeit — Verfestigung —, die durch abermaliges Dehnen bis zur Ausgangsspannung noch erhöht wird. Schaltet man nun aber in entspanntem Zustand eine Erholungspause (bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur) vor der weiteren Bestimmung der Fließgeschwindigkeit bei der Ausgangsspannung ein, so beobachtet man wieder eine Erhöhung derselben. Der Kristall hat sich während der Ruhepause entfestigt — erholt. Daß diese Entfestigung nicht durch Kornzerfall (eventuelle Entstehung dehnbarerer Kristalle) hervorgerufen wird, wurde jeweils sichergestellt.

gung bewirkten Abfalles derselben. Seien also v_a und v_e die mittlere Fließgeschwindigkeit zu Anfang und Ende der Verfestigung, v'_a die mittlere Fließgeschwindigkeit nach der Erholungspause, so ist die Erholung ε durch den Ausdruck $\varepsilon = 100 \frac{v'_a - v_e}{v_a - v_e}$ gegeben. Für $v'_a = v_a$ erhält man 100 proz. Schuberholung, $v'_a = v_e$ bedeutet gar keine Erholung. In den Tabellen 2 und 3 sind die Ergebnisse der Versuche enthalten; die für die Erholung angegebenen Zahlen stellen Mittelwerte aus zahlreichen bis zu 18 Versuchen, unter denselben Erholungsbedingungen dar[1]).

Tabelle 3. Schuberholung von Bi-Kristallen.

Zeit	Erholung bei 20° C Proz.	Zeit	Erholung bei 80° C Proz.
10 Min.	—	4 Min.	33,5
30 „	0,7	10 „	52,7
60 „	—	15 „	96,8
18 Std.	44,0		

In Fig. 4 ist versucht, die am Sn-Kristall beobachteten Verhältnisse auch graphisch darzustellen. Die Schuberholung (in Prozenten) ist als

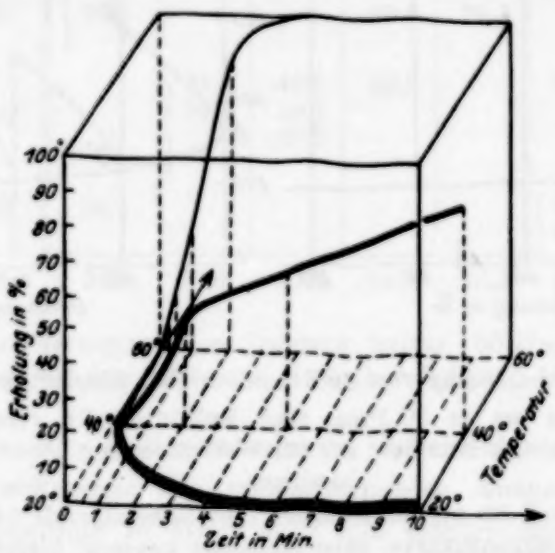


Fig. 4. Schuberholungsdiagramm des Sn-Kristalls.
Die zur Verfestigung verwendeten Vorreckungen liegen zumeist weit unter 2 Proz.

Funktion von Erholungszeit und Erholungstemperatur aufgetragen. Das Erholungsdiagramm gibt demnach den zeitlichen Verlauf der Schub-

[1]) In aller Ausführlichkeit sind die Zahlen in der Berliner Dissertation von O. Haase 1924 enthalten.

erholung für verschiedene Temperaturen. Es bezieht sich auf Kristalle, die kleine, im Gebiet des ersten erheblichen Spannungsanstiegs liegende, plastische Dehnungen erfahren haben.

Bei Zn-Kristallen war es, wie bereits erwähnt, nicht möglich, auf die gleiche Weise wie bei Sn und Bi (durch Beobachtung der Fließgeschwindigkeit nach geringen Reckungen) Schubverfestigung und Erholung zu messen. Hier haben wir die Erholung durch die Bestimmung der zum Einsetzen deutlicher plastischer Dehnung notwendigen Schubspannung in der Gleitfläche in anderer, direkterer Weise zu verfolgen getrachtet.

2. Erholung nach ausgiebiger Dehnung. Direkte Beobachtung der Abnahme des Gleitwiderstandes verfestigter Kristalle (Zn). Dehnt man einen Zn-Kristall im technischen Festigkeitsprüfer bei Zimmertemperatur um einen gewissen Betrag (wir verwendeten

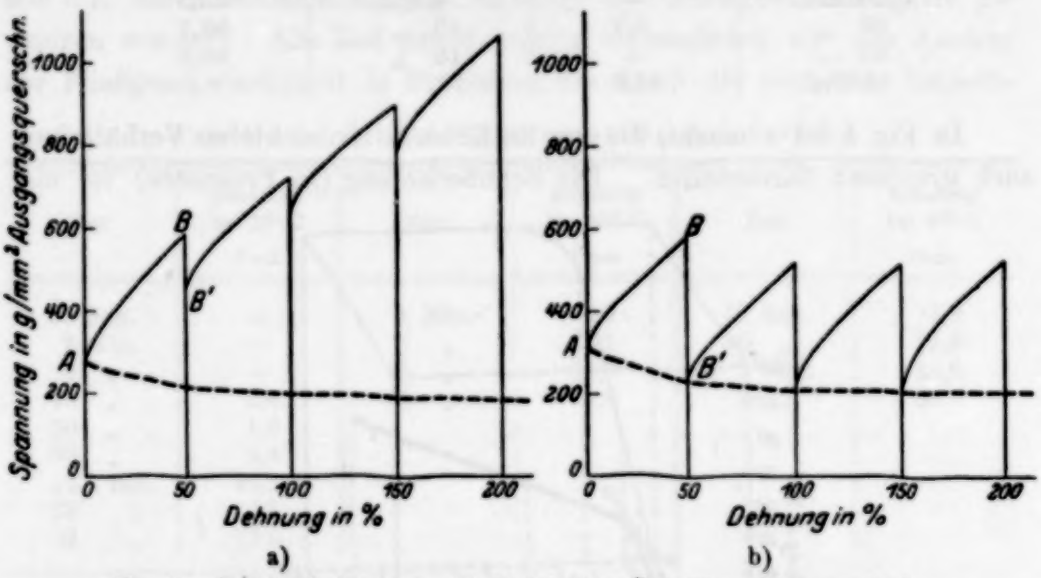


Fig. 5. Schuberholung von Zn-Kristallen (bei Zimmertemperatur).
Zwischen Dehnungen um je 50 Proz. sind Ruheintervalle verschiedener Länge eingeschaltet, welche eine Abnahme der zur Weiterdehnung notwendigen Spannung bewirken.
a) Ruheintervall 30 bis 40 Sekunden. b) Ruheintervall 24 Stunden.
Gestrichelt ist die Dehnungskurve unter Annahme konstant bleibenden Gleitwiderstandes eingezeichnet. Die Figur zeigt, daß nach 24 Stunden der Gleitwiderstand wieder seinen Ausgangswert erreicht, der Kristall sich also völlig erholt hat.

50 Proz.), entlastet und setzt die Dehnung nach einer Ruhepause wieder fort, so beobachtet man, daß die neuerliche Dehnung bereits vor Erreichung der Höchstspannung der vorangegangenen Dehnung einsetzt. Der Unterschied ist um so größer, je länger die verwendete Ruhepause

war. Fig. 5 zeigt das Ergebnis solcher Versuche in mehrfacher Wiederholung, wobei 30 bis 40 Sekunden bzw. 24 Stunden als Ruheintervall verwendet wurden. Die erheblich stärkere Entfestigung durch die längere Ruhepause tritt deutlich hervor. Daß wir es in diesem Falle mit völliger Schuberholung, d. h. mit einem Sinken des Gleitwiderstandes auf seinen Ausgangswert zu tun haben, zeigt die gestrichelt eingezeichnete Dehnungskurve, die unter Annahme konstanten Gleitungswiderstandes berechnet ist[1]). Die neuerliche Dehnung setzt jeweils bei Erreichung der die erste deutliche plastische Dehnung verursachenden Schubspannung in der Basisgleitfläche ein[2]).

In Tabelle 4 ist das Ergebnis einer Reihe von Versuchen mit verschiedenen Erholungsintervallen zusammengestellt[3]). Zur quantitativen

Tabelle 4. Schuberholung von Zn-Kristallen (bei Zimmertemperatur).

Winkel zwischen Drahtachse und		Schuberholung in Proz. nach einer Ruhepause von							
Gleitfläche	Gleitrichtung	30—40″	2′	5′	10′	30′	2 h	12 h	24 h
47°	47° 30′	17,5 29,6			53,4 60,0	69,3 72,4			102,0 103,0 98,5
53°	56° 30′		41,3 37,8	49,6 56,1 37,2	49,9		76,5		90,4 95,4 93,9 97,3
55° 30′	57° 30′	26,4					83,9 86,2	89,6 96,9	
Mittelwerte:		24,5	39,6	47,6	54,4	70,3	82,2	93,2	97,2

Die der Erholung vorangegangene Dehnung betrug 50 Proz.; die Belastungsgeschwindigkeit vor dem Einsetzen plastischer Dehnung 100 g pro Minute.

Angabe der Erholung bedienten wir uns dabei folgender Größe: sei S_0 die an der Streckgrenze des unbeanspruchten Ausgangskristalls herrschende Schubspannung in Gleitfläche und Gleitrichtung (Punkt A der Fig. 5), S_1 die zu Ende der ersten Dehnung von 50 Proz. herrschende

[1]) E. Schmid, ZS. f. Phys. **22**, 328, 1924.

[2]) Setzt man diese Versuche bis zum Zerreißen des Kristalls fort, so beobachtet man gegen Ende der Dehnung auch nach 24stündiger Erholungspause keine völlige Erholung mehr.

[3]) Mit Ausnahme der 24-Stunden-Versuche bezieht sich die Schuberholung jeweils nur auf das erste Ruheintervall.

(Punkt B) und schließlich S_1' die an der Streckgrenze des vorgerekten, erholten Kristalls (Punkt B') bestimmte, so ist $\varepsilon = 100\,\frac{S_1 - S_1'}{S_1 - S_0}$ (die

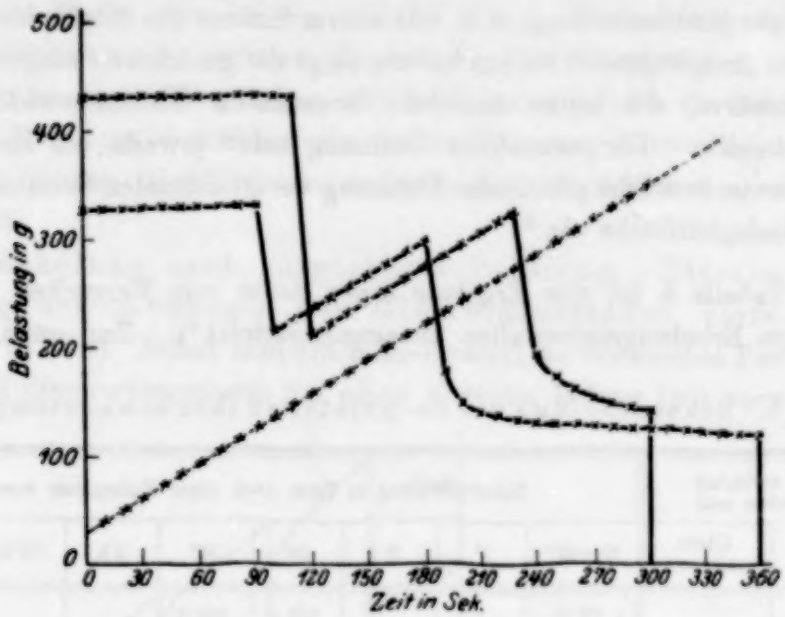


Fig. 6.

Nachdehnung von Zn-Kristallen. Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Belastung. Von dem auf die Hauptdehnung (Basisabgleitung) bezüglichen Lastverlauf ist in beiden Fällen nur das Ende ($A\,B$)[1]) bzw. ($A'\,B'$) dargestellt. Bei B bzw. B' tritt geringe, „ruckartige" Dehnung ein, die zu beträchtlichem Lastabfall führt. Es folgt neuerlicher Lastanstieg ohne Dehnung, wie aus der Parallelität der Strecken $C\,D$ und $C'\,D'$ mit der gestrichelten Geraden hervorgeht, die den Belastungsanstieg bei gleicher Drehungsgeschwindigkeit der Schraube (0,002 mm pro Sekunde), wie bei den Dehnungsversuchen und Einschaltung eines dicken Stahldrahtes zwischen die Fassungen des Apparates hervorgeht. Bei D bzw. D' setzt dann deutliche Nachdehnung (Prismenabgleitung) ein, die in beiden Fällen zu Lastabnahmen von weit über 50 Proz. führt. Bei Z bzw. Z' erfolgt schließlich Zerreißen des Nachdehnungsfadens[2]).

---

[1]) Anm. b. d. Korrektur. Leider fehlt die Bezeichnung der Punkte in der Figur. A ist der auf der Belastungsachse liegende Beginn des einen Kurvenzuges. B, C und D sind der Reihe nach die 3 Knickstellen und Z ist der Endpunkt. Die mit ' bezeichneten Punkte beziehen sich in derselben Weise auf den 2. analogen Kurvenzug.

[2]) Die wenige Prozente betragende Dehnung $B\,C$ bzw. $B'\,C$ dürfte wohl bereits durch Gleitung nach einer Prismenfläche vor sich gehen. Es tritt jedoch sofort erhebliche Verfestigung auf, die den neuerlichen Lastanstieg ohne begleitende Dehnung bewirkt. Sichtbar tritt die Ausbildung der Nachdehnung beim zweiten Lastabfall ein.

durch die Ruhepause bewirkte Abnahme der kritischen Schubspannung in Prozenten der durch die vorangegangene Dehnung bewirkten Zunahme) ein Maß der Schuberholung[1]). Die Tabelle zeigt deutlich, daß Zn-Kristalle bei Zimmertemperatur auch schon in sehr kurzen Zeiten erhebliche Erholungen aufweisen.

3. Die Nachdehnung des Zn-Kristalls. Zum Schlusse möchten wir hier noch eine Erscheinung beschreiben, die vielleicht ebenfalls durch eine Schuberholung erklärbar scheint. Sie betrifft den Spannungsverlauf bei der Nachdehnung von Zn-Kristallen. Nach erschöpfter Hauptdehnung (Basisabgleitung) beobachtet man bei der Dehnung von Zn-Kristallen unter Umständen noch eine Abgleitung entlang einer zweiten Kristallfläche, einer Prismenfläche I. Art [Nachdehnung][2]). Da sich bei der Hauptdehnung wirkende Gleitfläche und Gleitrichtung immer mehr in die Drahtachse einstellen, schließt bie Prismenfläche I. Art (und ihre Gleitrichtung), welche bei der Nachdehnung zur Wirksamkeit kommt, im Moment ihres Einsetzens einen von 60° nur wenig verschiedenen Winkel mit der Längsachse des Kristalls ein. Eine unter gleichbleibendem Gleitwiderstand vor sich gehende Dehnung führt bei dieser Ausgangslage der Gleitelemente zu einer Dehnungskurve, deren stetige Lastabnahme bei unendlicher Dehnung 50 Proz. erreicht. Die im Polanyischen Dehnungsapparat erhaltenen Kurven weisen nun aber häufig (in 9 Fällen von 12 untersuchten) Lastabnahmen von erheblich höherem Betrage (bis zu 67 Proz.) bei Dehnungen auf das Vier- bis Fünffache auf (vgl. Fig. 6). Der Gleitwiderstand der wirkenden Prismenfläche erfährt also in diesen Fällen eine Abnahme trotz ausgiebiger Dehnung.

Zur Erklärung dieser Abnahme könnte man an eine Schuberholung der durch die vorangegangene Basisabgleitung erheblich verfestigten Prismen-(gleit)-fläche denken, wobei diese Schuberholung die durch die Weiterdehnung neu hinzukommende Verfestigung noch überwiegen müßte. Ob nicht aber auch die Dehnung selbst für die Abnahme des Gleitwiderstandes der Prismenfläche wesentlich ist, also eine Entfestigung durch Dehnung vorliegt, kann noch nicht entschieden werden.

---

[1]) Die Berechnung der Schubspannungen erfolgt mit Hilfe der beobachteten Streckgrenze, der Ausgangslage der Gleitelemente und der Dehnungsformel, welche die Beziehung zwischen der Dehnung, der alten und der neuen Lage der Gleitelemente herstellt.

[2]) H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid, l. c.

Zusammenfassung.

1. Die Schubverfestigung von Metallkristallen durch sehr geringe Reckungen (wenige Prom.) wird durch den Anstieg der Elastizitätsgrenze in direkter Weise nachgewiesen.

2. Die wahre Elastizitätsgrenze der untersuchten Metallkristalle scheint von der Gitterlage abzuhängen, und zwar derart, daß die zum Eintritt plastischer Dehnung erforderliche Schubspannung in Gleitfläche und Gleitrichtung eine konstante ist. Für den Zn-„Kahlbaum"-Kristall wurde diese Schubspannung zu etwa 36 g/mm² Basisfläche bestimmt. Die Frage, ob die Endlichkeit der Elastizitätsgrenze der Kristalle nicht nur durch eingelagerte, verfestigende Fremdatome bewirkt ist, bleibt noch offen.

3. Der Anstieg der Schubfestigkeit von Metallkristallen während der Dehnung, nimmt in sehr erheblicher Weise mit der Dehnungsgeschwindigkeit zu.

4. Die Schuberholung von Sn- und Bi-Kristallen wird im Gebiet kleiner Reckungen durch die Beobachtung der Fließgeschwindigkeit studiert (Erholungsdiagramm von Sn).

5. Durch die Änderung der Schubfestigkeit der Basisfläche nach Erholungspausen wird die Schuberholung gereckter Zn-Kristalle bei Zimmertemperatur verfolgt.

6. Die Nachdehnung des Zn-Kristalls (Prismenabgleitung nach erschöpfter Basisgleitung) erfolgt unter abnehmender Schubfestigkeit des wirkenden Gleitsystems.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.

Bildung und Zerfall von Molekülen.

Von **M. Polanyi** und **E. Wigner** in Berlin-Dahlem.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.)

(Eingegangen am 27. Juni 1925.)

Diskussion der Annahme spontanen Zerfalles und einfacher Bildung gequantelter Systeme auf Grund der Annahme endlich breiter Quantenniveaus.

1. In ihrer Arbeit über das obige Thema gehen Born und Franck[1]) davon aus, daß weder eine Bildung eines Moleküls durch einfache Assoziation, noch der zugehörige Gegenprozeß, nämlich der spontane Zerfall eines Moleküls, vor sich gehen kann. Als Begründung wird angeführt, daß es unendlich unwahrscheinlich ist, daß die Relativenergie der zusammenstoßenden Gebilde gerade einen quantenhaft zulässigen Energiewert des zu bildenden Moleküls beträgt.

Ein abweichendes Verhalten nehmen Born und Franck an, wenn das eine Gebilde zu einem festen Körper ausartet. An einem solchen kann ein Atom oder ein Molekül ohne weiteres haften bleiben, weil hier schon eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit von Energiewerten zulässig sein soll.

Die vorliegende Untersuchung befaßt sich im Gegensatz zu Born und Franck damit, die Molekülbildung durch einfache Assoziation und den spontanen Zerfall derselben zu diskutieren. Wir gehen dabei von der Vorstellung aus, daß die Quantenzustände eine endliche Breite haben[2]) und es daher eine endliche — wenn auch zuweilen geringe — Wahrscheinlichkeit dafür gibt, daß zusammenstoßende Moleküle mit quantenhaft zulässiger Energie zu einem neuen Molekül zusammentreten.

2. Das Vorkommen solcher Vorgänge sehen wir bereits durch das vorhin erwähnte Haften von Molekülen an festen Wänden als erwiesen an. Wir stützen uns ferner darauf, daß kürzlich von Auger[3]) ein Beispiel für den spontanen Zerfall eines gequantelten Systems geliefert worden ist. Er beobachtete, daß ein Atom, dem durch Röntgenstrahlen ein *K*-Elektron entrissen wurde, ein zweites Elektron emittiert. Das

---

[1]) Ann. d. Phys. **76**, 225, 1925.
[2]) Vgl. z. B. N. Bohr, ZS. f. Phys. **13**, 117, 1923 (S. 150 ff.).
[3]) C. R. **180**, 65, 1925. Vgl. auch L. Meitner, ZS. f. Phys. **17**, 16, 1923.

Elektron stammt aus der L-Schale, die Energie wird durch Übergang eines zweiten L-Elektrons in die K-Schale geliefert. Aus älteren Versuchen von Barkla über die Ausbeute der Röntgenfluoreszenz schließt Bothe[1]), daß bei Br_2, wo die genauesten Messungen vorliegen, die Hälfte der ionisierten Atome die K-Linie emittieren, die andere Hälfte dagegen auf die von Auger angegebene Weise zerfällt. Es zeigt sich also, daß die Wahrscheinlichkeit des Zerfalles hier gleich der Ausstrahlungswahrscheinlichkeit ist.

Wir wollen nun zeigen, auf welche Weise die Elementarprozesse bei einem spontanen Zerfall anzunehmen sind, um ein der Thermodynamik entsprechendes Gleichgewicht zu gewährleisten. Als Beispiel möge der vorhin erwähnte Fall des im K-Ring ionisierten Atoms dienen. Für die Konzentrationen c_1 der doppelt geladenen Ionen, c_2 der Elektronen und c der einfach geladenen Ionen gilt die thermodynamische Beziehung

$$\frac{c_1 c_2}{c} = e^{\frac{Q}{kT}} \frac{(2\pi\mu kT)^{3/2}}{h^3}, \tag{1}$$

worin Q die Ionisierungsarbeit und

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

bedeutet. (m_1 Masse des doppelt geladenen Ions, m_2 Masse des Elektrons.)

Pro Sekunde sollen c/τ einfache Ionen in ein doppelt geladenes und ein Elektron zerfallen.

Anderseits soll bei einem „Zusammentreffen" von einem Elektron und doppelten Ion eine Rekombination erfolgen, falls die Energie der Relativbewegung in den quantenhaft erlaubten Energiebereich von der Breite $\Delta\varepsilon$ fällt. Ein Zusammentreffen soll zustande kommen, wenn der Bahnenabstand kleiner als d ist. Die Anzahl der Rekombinationen ist hiernach

$$c_1 c_2 \frac{\sqrt{Q}}{(kT)^{3/2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{Q}{kT}} \Delta\varepsilon \sqrt{\frac{2Q}{\mu}}.$$

Und als Bedingung des stationären Zustandes hat man

$$\frac{c}{\tau} = \frac{c_1 c_2}{(kT)^{3/2}} \sqrt{Q} \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{Q}{kT}} \Delta\varepsilon \sqrt{\frac{2Q}{\mu}} d^2\pi.$$

Mit (1) kombiniert ergibt dies

$$\tau d^2 = \frac{h^3}{8\pi^2 Q\mu\Delta\varepsilon} \tag{2}$$

[1]) Phys. ZS. **26**, 410, 1925.

Für $\tau \Delta \varepsilon$ setzen wir nun in Übereinstimmung mit der Theorie der Linienbreite[1]) h. Dann folgt

$$d\sqrt{2\,Q\,\mu} = \frac{h}{2\,\pi}. \tag{3}$$

Anderseits ist für eine Rekombination, bei der der Bahnabstand $\delta\,(<d)$ ist, der gegenseitige Drehimpuls gleich $\delta\sqrt{2\,Q\,\mu}$. Gleichung (3) besagt also, daß dieser Drehimpuls kleiner sein muß als $h/2\,\pi$.

Ein ähnliches Bild wollen wir in der Folge auch der Molekülbildung zugrunde legen.

Es muß hervorgehoben werden, daß hierdurch der Drehimpulssatz bei Rekombinationen aufgehoben wird. Die Quantentheorie erlaubt für den Drehimpuls des entstandenen Gebildes nur ganzzahlige Vielfache von $h/2\,\pi$. Die vorgegebenen, nicht gequantelten Drehimpulse der sich vereinigenden Körper müssen daher auf das nächstliegende Vielfache aufgefüllt werden. Unter dieser Annahme ist die Gültigkeit der Reaktionsisochore in allen Fällen gewährleistet, worauf wir uns in der Folge stützen werden.

3. Wir betrachten zwei Atome A und B, die ein Molekül AB bilden können. Wenn A und B mit der Relativenergie ε sich vereinigen, so wird das entstandene Molekül die innere Energie $\varepsilon + Q$ (Q = Dissoziationswärme) haben. Die Konzentration c' solcher AB-Moleküle, die eine höhere innere Energie als Q haben, im Gleichgewicht mit Atomen von der Konzentration c_1 und c_2 ist durch die Gleichung gegeben

$$\frac{c_1\,c_2}{c'} = \frac{(2\,\pi\,\mu\,k\,T)^{3/2}}{h^3}\,\frac{h^2}{8\,\pi^2\,J\,k\,T}\,\frac{k\,\Theta}{Q}.$$

Dabei sind die Schwingungen mit der charakteristischen Temperatur Θ als harmonisch, das Trägheitsmoment J als unveränderlich angenommen[2]). Bei Annahme einer Lebensdauer τ zerfallen pro Sekunde

$$\frac{c'}{\tau} = \frac{c_1\,c_2}{\tau}\,\frac{2^{3/2}\sqrt{\pi}\,h\,J\,Q}{k^{3/2}\sqrt{T\,\Theta}\,\mu^{3/2}} \tag{4}$$

Moleküle AB. Im Gleichgewicht werden ebenso viele gebildet, also ist die Rekombinationsgeschwindigkeit durch die rechte Seite der Gleichung

---

[1]) Vgl. N. Bohr, l. c.

[2]) Diese Annahmen bieten sicher nur eine grobe Annäherung, doch sollen sie hier verwendet werden, weil eine Grundlage für ihre Berichtigung zurzeit fehlt.

gegeben. Die Geschwindigkeitskonstante $\varkappa$ dieser Elementarreaktion hat demnach den Wert

$$\varkappa = \frac{2\sqrt{2\pi}hJQ}{k^{3/2}\sqrt{T\Theta}\mu^{3/2}}\frac{1}{\tau}. \tag{5}$$

Dieselbe Formel gewinnt man gemäß Punkt 2 auch, wenn man annimmt, daß die Rekombination zu einem Molekül mit der inneren Energie ε und dem Drehimpuls $\frac{nh}{2\pi}$ erfolgt, sobald die Atome die Relativenergie zwischen $\varepsilon - Q$ und $\varepsilon + \Delta\varepsilon - Q$ und den Drehimpuls zwischen $(n-1)\frac{h}{2\pi}$ und $\frac{nh}{2\pi}$ besitzen. Dabei hängt $\Delta\varepsilon$ durch die Gleichung $\Delta\varepsilon\tau = h$ mit τ zusammen.

Den Vorgang der Dissoziation müßte man sich auf Grund des verwendeten Bildes in zwei Schritten vorstellen. 1. Bildung eines Moleküls, dessen innere Energie größer als Q ist (durch Zusammenstoß oder Strahlungsabsorption). 2. Spontaner Zerfall dieses Moleküls.

Der zweite Prozeß wird nur dann erfolgen, wenn das energiereiche Molekül nicht vorzeitig seine Energie wieder verliert. Umgekehrt verläuft die Molekülbildung so, daß die zunächst entstehenden energiereichen AB-Moleküle durch weitere Zusammenstöße oder Ausstrahlung stabilisiert werden. Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung energiereicher AB-Moleküle haben wir bereits angegeben. Von den x vorhandenen werden, wenn wir von der Strahlung absehen, xS in der Zeiteinheit stabilisiert, wo S die vom Gesamtdruck abhängige Stoßzahl ist. Anderseits zerfallen pro Sekunde x/τ. Im stationären Zustande ist

$$c_1 c_2 \varkappa = \frac{x}{\tau} + xS.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Anzahl der pro Zeiteinheit stabilisierten Moleküle gegeben. Daher ist die Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion K

$$K = \frac{\varkappa S}{\frac{1}{\tau} + S}. \tag{6}$$

Bei kleinen Drucken geht diese Gleichung (da $\frac{1}{\tau} > S$ wird) über in

$$K = \varkappa S\tau = \frac{2\sqrt{2\pi}hJQ}{k^{3/2}\sqrt{T\Theta}\mu^{3/2}}S. \tag{6a}$$

Bei hohen Drucken wird $\left(\text{da } \frac{1}{\tau} < S\right)$

$$K = \varkappa = \frac{2\sqrt{2\pi}\, h J Q}{k^{3/2}\sqrt{T}\,\Theta\,\mu^{3/2}}\,\frac{1}{\tau}. \tag{6 b}$$

Die Größenordnung der Lebensdauer τ bestimmen wir aus den Versuchen von Bodenstein und Lütkemeyer[1]) über die Geschwindigkeit der Reaktion $2\,Br \rightarrow Br_2$. Wir führen dementsprechend ein

$$K = 10^{11{,}345}\,\text{ccm/Mol. sec} = 3{,}65 \cdot 10^{-13}\,\text{ccm/Atom sec},$$

ferner $\log J = -37{,}27$[2]) und $\Theta = 510$[3]) und erhalten $\tau = 3{,}5 \cdot 10^{-9}$ Es steht hiermit in Übereinstimmung, daß die Reaktion zwischen den Drucken von 0,3 und 1 Atm. druckunabhängig verlief, da $\frac{1}{\tau S}$ hier etwa 0,3 bis 0,1 beträgt.

Aus den Messungen der Lebensdauer des aktiven Wasserstoffs von Wood[4]) und Bonhoeffer[5]) folgt für die Reaktion $2\,H \rightarrow H_2$ $\log K = -15$. Aus Gleichung (6 a) berechnet sich für H_2 (mit $\log J = -40{,}7$ $\Theta = 5000$)[6]) für kleine Drucke (0,5 mm) $\log \varkappa = -16{,}3$. Dies ist kleiner als der gemessene Wert, was auf Wandreaktion beruhen kann.

Handelt es sich um die Entstehung heteropolarer Verbindungen, so muß die Ausstrahlung mit berücksichtigt werden. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Molekül AB den zur Stabilisierung nötigen Strahlungsverlust von ε erleidet, sei $1/\tau'$ pro Zeiteinheit.

Dann gilt (wenn wir nun die Stabilisierung durch Stöße vernachlässigen)

$$K = \frac{\tau}{\tau + \tau'}\,\varkappa = \frac{2\sqrt{2\pi}\, h J Q}{k^{3/2}\sqrt{T}\,\Theta\,\mu^{3/2}}\,\frac{1}{\tau + \tau'}. \tag{7}$$

Eine Stabilisierung durch Strahlung ist anzunehmen bei der Bildung von NaJ aus den Atomen, die H. Beutler mit einem von uns[7])

---

[1]) ZS. f. phys. Chem. **114**, 208, 1924.

[2]) Berechnet aus der chemischen Konstante des Br_2-Moleküls $i = 2{,}546$ (Lüde und Suhrmann, ZS. f. Phys. **29**, 71, 1924).

[3]) Eucken und Fried, ZS. f. Phys. **29**, 36, 1924.

[4]) Phil. Mag. (6) **42**, 729, 1921; (6) **44**, 538, 1922. Proc. Roy. Soc. (A) **97**, 455, 1921; **102**, 1, 1922.

[5]) ZS. f. phys. Chem. **119**, 199, 1924.

[6]) Eucken und Fried, l. c.

[7]) H. Beutler und M. Polanyi, Die Naturwiss. 1925.

studiert hat. Die Versuche können gedeutet werden mit einer Lebensdauer τ von $3 \cdot 10^{-9}$ und $\tau' \backsim \tau$.

4. Neben der einfachen Rekombination kann die Molekülbildung auch durch Dreierstöße vor sich gehen. Die Geschwindigkeit einer solchen Reaktion ist, wenn man die Dauer eines Stoßes zu 10^{-12} sec annimmt[1]),

$$c_1 c_2 \frac{S^2}{c_{\text{gesamt}}} \cdot 10^{-12}.$$

Wie ein Vergleich mit Gleichung (6) zeigt, bleibt die Geschwindigkeit der Dreierstoßreaktion fast immer unterhalb derjenigen des oben diskutierten Reaktionsweges. Natürlich ist hierin die wesentliche Annahme enthalten, daß die Querschnitte gastheoretisch berechenbar sind.

[1]) K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. 8, 132, 1922.

Elektrische Theorie der Adsorption.

Von **Boris Iljin** in Moskau.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Mai 1925.)

Indem wir von der Voraussetzung der elektrischen Natur der Adsorptionskräfte und dem Umstande, daß die Energie des Adsorptionsfeldes U durch die Intensität E mittels der klassischen Formel $U = S\int_0^\infty \frac{\varepsilon E^2}{8\pi}\,dx$ ausgedrückt wird, ausgehen, wird ein bestimmter Zusammenhang der Adsorptionskonstanten (der Adsorptionswärme Q und der Adsorptionskapazität A) mit der Dielektrizitätskonstante ε und der Oberflächenenergie (Oberflächenspannung) $\frac{U_1}{S}$ des Adsorbens durch folgende Gleichungen:

$$Q = \frac{\bar{E}_0^2}{8\pi}\cdot\frac{\varepsilon_0 - 1}{\tau N_0} \quad \text{und} \quad \frac{U_1}{S} = \frac{Q\cdot N_0\cdot\varepsilon}{\varepsilon_0 - 1}\cdot r_0'$$

festgestellt; es wird das elektrische Polarisationsmoment τ des adsorbierten Moleküls (Adsorbions), das $\tau \backsim 10^{-19}$ ergibt, berechnet; es wird ferner die Dicke der Adsorptionsschichten r_0 auf Glimmer und Kohle (bei niedrigen Temperaturen) berechnet, was eine Größe $r_0 \backsim 10^{-8}$ cm ergibt. Für die Adsorptionskapazität A wird bei niedrigen Temperaturen die Formel $A = S r_0 n_0 e^{\frac{Q}{RT}}$, bei hohen Temperaturen die Formel $A = S r_0 n_0 \frac{RT}{Q+RT} e^{\frac{Q+RT}{RT}}$ gegeben. Die Berechnung der Gaskonstante R aus der Gleichung für A ergibt $R = 2$ cal. Die Berechnung der Dicke r_0 der Adsorptionsschichten auf Glimmer und Kohle gibt r_0 in den Grenzen 10^{-7} bis 10^{-8} cm. Es wird ein Parallelismus im Verlauf der Adsorptionskonstanten, der Attraktionskonstante van der Waals' und der kritischen Temperatur der adsorbierten Gase konstatiert. Es wird eine Methode zur Berechnung der adsorbierenden Oberfläche von 1 g Kohle gegeben, die für diese Oberfläche die Größenordnung 10^5 cm² ergibt. Es wird der Begriff der Adsorptionsaktivität eines Körpers als Maß seines Adsorptionsvermögens eingeführt. An den Beispielen Glimmer und Kohle wird endlich gezeigt, daß bei gleichen Adsorptionswärmen die Menge des an 1 cm² der Oberfläche verschiedener Adsorbenzien adsorbierten Gases gleich ist (die Adsorption ist also keine spezifische Erscheinung).

§ 1. *Elektrische Natur der Adsorptionskräfte. Prinzipielle Möglichkeit polymolekularer Adsorptionsschichten.* Unter Adsorption versteht man, wie bekannt, eine Erscheinung, die darin besteht, daß einige Körper (Kohle, Glas, Glimmer u. a.) das sie umgebende Gas an ihrer Oberfläche verdichten, wobei die Konzentration des Gases in dem vom Adsorbens eingenommenen Volumen die Konzentration des umgebenden Gases um das Hundertfache und mehr übertreffen kann. Die Menge des adsorbierten Gases A (Adsorptionskapazität) wächst mit der Druckzunahme P des

äußeren Gases, was zusammen mit der Reversibilität[1]) der Adsorption und der bedeutenden Adsorptionskapazität der inerten Gase (Ar) gegen die chemische Natur der Adsorptionskräfte spricht. Die Abhängigkeit des A von p wird durch $A = ae^{wp}$ [Freundlich][2]), $A = \frac{ap}{1 + abp}$ [Langmuir][3]) und $A = A_m (1 - e^{-wp})$ [Iliin][4]) ausgedrückt.

Die Natur der Kräfte, unter deren Einwirkung die Verdichtung des Gases an der Oberfläche des Adsorbens (z. B. der Kohle) vor sich geht, kann man, wie solches meine[5]) und meines Mitarbeiters W. Tarassoffs[5]) Arbeiten dargelegt haben, als eine *elektrische* betrachten. Dieses Ergebnis steht im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Arbeiten von Debye über die elektrische Natur der Molekularkräfte und der Arbeiten von Born, welche die Oberflächenenergie eines Körpers als elektrostatische Energie betrachten und letztere aus den elektrischen Konstanten berechnen. Das im Vakuum oder im Gase befindliche Adsorbens besitzt eine bestimmte Oberflächenenergie, die im Einklang mit den heutigen Vorstellungen elektrischer Natur ist und demnach in der bekannten Form ausgedrückt wird:

$$U_1 = S \int_0^{r_0} \frac{E_0^2}{8\pi} dr \text{ für das Vakuum}$$

und

$$U_2 = S \int_0^{r_0} \frac{\varepsilon E_1^2}{8\pi} dr \text{ für ein Gas mit Dielektrizitätskonstante } \varepsilon,$$

wo S die Oberfläche des Adsorbens ist, E_0 die Intensität des Adsorptionsfeldes im Vakuum, E_1 die Intensität des Adsorptionsfeldes im Gase, r_0 die Dicke der Adsorptionsschicht (s. Fig. 1).

---

[1]) Beim Übergang von großem äußeren Druck zu geringerem nimmt die Menge des adsorbierten Gases A sofort ab und kehrt zu dem für diesen kleinen Druck früher erhaltenen Werte zurück.

[2]) Freundlich, Kapillarchemie.

[3]) Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2268, 1916, und **39**, 1885, 1917.

[4]) Iliin, ZS. f. phys. Chem. **107**, 145, 1923.

[5]) B. Iliin, Die elektrische Natur der Adsorptionskräfte, Vortrag im Phys. Institut des Moskauer Wissensch. Instituts, Dezember 1920; B. Iliin, Zur Theorie der Adsorptionserscheinungen, Bericht des Dritten Mendelejeffschen Kongresses, Petrograd, Mai 1922; B. Iliin, Adsorption Forces and their electrical Nature, Phil. Mag. **48**, 193, 1924; B. Iliin, Molekular-kinetische Theorie der Adsorption, der Absorption und Koagulation, Journ. d. russ. phys. Gesellschaft **56**, 2, 1925; W. Tarassoff, Über die elektrische Natur der Adsorptionskräfte, Phys. ZS. **25**, 369, 1924.

Die elektrostatische Energie der Oberfläche eines Adsorbens $\left(U_1 = S\int_0^{r_0} \frac{E_0^2}{8\pi}\,dr\right)$ nimmt beim Eintauchen desselben in das adsorbierbare Gas ab $\left(U_2 = S\int_0^{r_0} \frac{1}{\varepsilon}\cdot\frac{E_0^2}{8\pi}\,dr\right)\cdot U_2 < U_1$. Der Verlust an Oberflächenenergie des Adsorbens bei Adsorption des Gases ist rechnerisch gleich der Arbeit, die von den Adsorptionskräften F bei Anziehung durch das Adsorbens von 1 g-Mol des adsorbierten Gases geleistet und daher durch das Adsorptionspotential W bestimmt wird, wo $F = -\frac{\partial W}{\partial r}$[1] ist.

Dieser Verlust an Oberflächenenergie des Adsorbens $U_1 - U_2$ ist der bei der Adsorption ausgeschiedenen Wärme Q äquivalent:

$$Q = U_1 - U_2 = S\int_0^{r_0} \frac{E_0^2}{8\pi}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)dr.$$

Unter dem Einfluß der auf das adsorbierbare Gas einwirkenden Kraft $F = -\frac{\partial W}{dr}$ werden die Gasmoleküle an die Oberfläche des Adsorbens angezogen, was durch die Wärmebewegung, die eine gleichmäßige Verteilung der Dichten zu erhalten bestrebt ist, verhindert wird.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Konzentration des adsorbierten Gases in der Adsorptionsschicht vom Potential W und von der Temperatur T kann man den Boltzmannschen e-Satz (oder auch die barometrische Formel der Höhenverteilung des Gases) anwenden. Dieses gibt die Möglichkeit, auch die Adsorptionskapazität A mit den elektrischen Konstanten[2]) in Zusammenhang zu bringen.

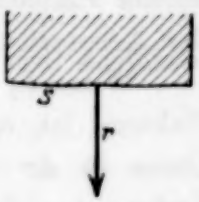


Fig. 1.

In Anbetracht dessen, daß die Adsorptionsbindungen weniger stabil als die chemischen Bindungen sind (was unter anderem aus dem Vergleich der Wärmetönungen chemischer Reaktionen, die Hunderttausende cal für 1 Mol erreichen, und der Adsorptionswärme — der Größenordnung nach nur einige tausend cal/Mol — ersichtlich ist), läßt sich erwarten, daß die Kurve des Potentialabfalls mit dem Abstand für die Adsorption weniger steil als für das Potential der chemischen Kräfte verläuft. Für

---

[1]) Iliin, loc. cit.; Tarassoff, loc. cit.
[2]) Iliin, Adsorption Forces, Phil. Mag., loc. cit.

Bindungen der Moleküle eines festen Körpers untereinander kann nach Born für die Dicke der Schicht, in der sich fast die ganze Energie des Molekularfeldes konzentriert, infolge des starken Dichteabfalls (Fig. 2, Kurve I) in der ersten Annäherung die Ordnung 10^{-8} (Moleküldurchmesser) angenommen werden. *Für die Adsorptionsbindung verläuft die Kurve des Dichteabfalls (Kurve II) weniger steil und es läßt sich erwarten, daß die Schichtdicke 10^{-8} cm überschreiten kann.*

§ 2. *Zusammenhang der Adsorptionskonstanten mit den elektrischen Konstanten. Das elektrische Moment τ des Adsorbions.* a) Wenn eine Adsorption von Ionen stattfindet, so haben wir für die Kraft der Adsorptionsanziehung F den Ausdruck:

$$F = E.\eta' = E.k.\eta\ ^{1}),$$

wo E die Intensität des Adsorptionsfeldes ist, k die Wertigkeit des Ions, η die elementare elektrische Ladung. Bei der Adsorption von Ionen ist die Kraft F und folglich auch das Adsorptionspotential der Wertigkeit des zu adsorbierenden Ions k proportional.

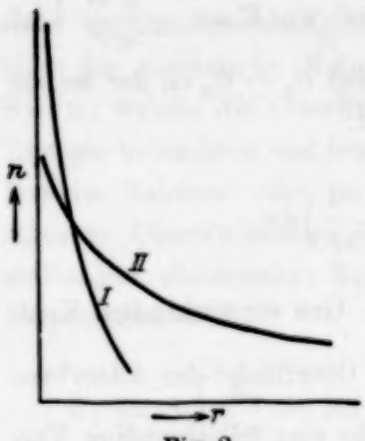


Fig. 2.

b) Auch für die Adsorption eines neutralen Moleküls können wir auf Grund des in der Einleitung Gesagten die Vorstellung von der elektrischen Natur der Adsorptionskräfte beibehalten.

Wenn E_0 die Intensität des elektrischen Feldes des Adsorbens im Vakuum ist, so werden die neutralen Moleküle des zu adsorbierenden Gases *in der Richtung des elektrischen Feldes polarisiert:* die positive Ladung $+\eta'$ der Moleküle verschiebt sich in der einen, die negative $-\eta'$

---

[1]) Wenn man den angeführten Ausdruck für die Kraft F durch die Wertigkeit k in die weiter unten für die Adsorptionskapazität ausgeführten Formeln einsetzt, so erhalten wir, wie schon in meiner Arbeit „Adsorption Forces and their electrical Nature" (Phil. Mag. Juli 1924) bemerkt wurde: $A = S r_0 n_0 e^{\frac{N_A . E . k\eta . r_0}{RT}}$ und $A = S n_0 \frac{RT}{N_A E . k . \eta}\left(e^{\frac{N_A . E . k\eta . r_0}{RT}} - 1\right)$. Wo die Koagulation durch die Adsorption von Ionen bedingt und dieselbe mittels der gemeinsamen Formel für A bestimmt wird, *hängt der Koagulationsschwellenwert von der Wertigkeit k nach den oben angeführten Formeln ab.* Die uns zur Verfügung stehenden experimentellen Daten (s. die Arbeiten von Wo. Ostwald, Kolloid-ZS. **26**, 28, 1920, und H. D. Murray, Phil. Mag. **40**, 578, 1920) bestätigen dies, wie es scheint.

in der anderen Richtung, und in erster Annäherung erhält das Molekül das elektrische Polarisationsmoment $\tau = d \cdot \eta'$, wo d den Abstand zweier verschobener Ladungen bedeutet.

Infolgedessen vermindert sich die Intensität des elektrischen Feldes E_0, da das eigentliche elektrische Feld der polarisierten Moleküle entgegengesetzte Richtung hat (s. Fig. 3).

Die neue Intensität des Feldes E wird ausgedrückt durch:

$$E = E_0 - 4\pi\sigma', \text{ wo } \sigma' = Nd \cdot \eta,$$
$$E = E_0 - 4\pi Nd \cdot \eta' = E_0 - 4\pi N\tau,$$

wo N die Anzahl der Gasmolekeln in 1 cm³ bei dem Druck des Gases in der adsorbierten Schicht und bei der Temperatur der Adsorption ist. Andererseits ist $E = \frac{E_0}{\varepsilon}$, wo ε die Dielektrizitätskonstante des Gases in der Adsorptionsschicht ist. Vergleichen wir die beiden Ausdrücke für E

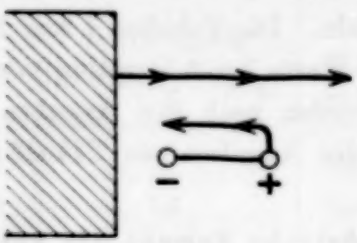


Fig. 3.

so erhält man $\tau = \frac{E_0}{4\pi N} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon}$, wo die Dielektrizitätskonstante ε und die Konstante N für Druck und Temperatur, entsprechend dem Zustande des Gases in der Adsorptionsschicht, gewählt sein müssen.

Nach dem Lorentz-Lorenzschen Gesetz ist aber:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{N} = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \cdot \frac{1}{N_L},$$

wo ε_0 der Wert der Dielektrizitätskonstante für 0° C und 76 cm Hg ist, N_L die Loschmidtsche Zahl bedeutet.

Für Gase ist $\varepsilon_0 \sim 1$ und daher ist:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{N} = \frac{\varepsilon_0 - 1}{3} \cdot \frac{1}{N_L}.$$

Lösen wir diese Gleichung in bezug auf ε auf, so erhalten wir für den Ausdruck $\varepsilon - 1$:

$$\varepsilon - 1 = \frac{(\varepsilon_0 - 1)\frac{N}{N_L}}{1 - \frac{1}{3}(\varepsilon_0 - 1)\frac{N}{N_L}}.$$

Demzufolge ist für Gase ($\varepsilon \sim 1$):

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} = (\varepsilon_0 - 1)\,\frac{N}{N_L}\cdot\frac{1}{\varepsilon}.$$

Dann ist aber das elektrische Moment des adsorbierten neutralen Moleküls:

$$\tau = \frac{E_0}{4\pi N}\cdot\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} = \frac{E_0}{4\pi}\,\frac{(\varepsilon_0 - 1)}{N_L}\cdot\frac{1}{\varepsilon} = \frac{E_0}{4\pi N_L}\cdot\frac{(\varepsilon_0 - 1)}{\varepsilon}. \quad (1)$$

Die Formel $\tau = \frac{E_0(\varepsilon_0 - 1)}{4\pi N_L}\cdot\frac{1}{\varepsilon}$ gestattet, die Größe des elektrischen Polarisationsmoments des adsorbierten Gasmoleküls aus der Intensität des Adsorptionsfeldes E_0 eines gegebenen Adsorbens und der Dielektrizitätskonstante des Gases ε_0 zu berechnen.

Die in § 5 dargelegten Ansichten gestatten, $\frac{E_0^2}{8\pi}$ aus den Adsorptionswärmedaten zu ermitteln. Die Tabellen 1 und 2 bringen die nach dieser Formel berechneten τ-Werte bei Adsorption von Gasen auf Glimmer (die Adsorptionswärmen wurden nach den Angaben Langmuirs berechnet) und auf Kohle (nach den Angaben von Titoff und Homfray).

Tabelle 1. Das elektrische Moment des adsorbierten Moleküls für Adsorption von Gasen durch Kohle

$$\left(\frac{E_0^2}{8\pi} = \frac{\overline{E_0^2}}{8\pi} = 1{,}13\,.\,10^{10}\,\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}\right).$$

	H_2	Ar	N_2	CO	CH_4	CO_2	C_2H_4
Q in cal	2408	3990	4270	4860	5570	6560	7800
$(\varepsilon_0 - 1)\,.\,10^6$ . . .	264	557	581	695	944	985	1312
$\tau\,.\,10^{19}$	4,1	8,7	9,1	10,9	14,8	15,4	20,5

Tabelle 2. Für Adsorption von Gasen durch Glimmer

$$\left(\frac{E_0^2}{8\pi} = 0{,}6\,.\,10^{10}\,\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}\right).$$

	H_2	Ar	N_2	CO	CH_4	CO_2	C_2H_4
Q in cal	—	1530	2390	2990	3090	—	—
$(\varepsilon_0 - 1)\,.\,10^6$ . . .	—	—	—	—	—	—	—
$\tau\,.\,10^{19}$	3,0	6,4	6,6	7,9	10,8	11,2	15,0

Aus den angeführten Tabellen ersehen wir, daß das elektrische Moment τ des Adsorbions (Adsorbion nennen wir das zu adsorbierende

Molekül) von der Größenordnung 10^{-18} bis 10^{-19}, folglich der Abstand zwischen den verschobenen Ladungen im Molekül $d = \frac{\tau}{\eta'} \sim \frac{\tau}{4{,}77 \cdot 10^{-10}}$ der Größenordnung 10^{-9} cm ist, d. h. es ist genügend Spielraum für seine Verteilung im Volumen des Gasmoleküls vorhanden (der Moleküldurchmesser ist $\sim 10^{-8}$ cm).

Tabelle 3 gibt vergleichsweise verschiedene von verschiedenen Autoren aus mannigfachen Erscheinungen erhaltene τ-Werte.

Tabelle 3. Das elektrische Moment τ und $d = \frac{\tau}{\eta}$ aus verschiedenen Daten.

E. Rutherford und R. K. McKling (aus Absorption X-Strahlen in Gasen) 1900	M. Reinganum (Innere Reibung der Gase) 1903	P. Debye (Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Temperatur) 1912	M. Jona (idem) 1919	Iliin (aus Adsorption)
Das elektrische Moment $\tau \cdot 10^{19}$	—	3,4 (CH_3OH) 11,8 ($C_2H_5OC_2H_5$)	3 (CO_2) 15,3 (NH_3) 18,7 (H_2O)	4 — 20 (Kohle) 3 — 15 (Glimmer)
$\left(d = \frac{\tau}{\eta} = \frac{\tau}{4{,}8 \cdot 10^{-10}}\right)$; $d \cdot 10^9$ cm → 1,1 (CO_2 u. a.)	0,39 (H_2) 1,1 (CO_2) 1,2 (C_2H_4)	1,1	0,6 (CO_2) 3,3 (NH_3) 4,0 (H_2O)	0,9 (H_2 mit Kohle) 3,2 (CO_2 mit Kohle) 4,4 (C_2H_4 mit Kohle)

c) Das elektrische Moment des Moleküldipols (Adsorbions) τ gelangt, wie leicht ersichtlich, in den Ausdruck für die Kraft der Adsorptionsanziehung F, folglich auch in den Ausdruck für das Adsorptionspotential W. In der Tat ist die Intensität des Adsorptionsfeldes $E_0 = \frac{e_1}{r^\nu}$, wo e_1 eine Konstante ist. Auch für die auf den neutralen Moleküldipol wirkende Kraft F haben wir:

$$F = e_1 \cdot \eta' \left(\frac{1}{r^\nu} - \frac{1}{(r+d)^\nu}\right) = e_1 \cdot \eta' \frac{\nu \cdot d}{r^{\nu+1}}$$

und bei Anwendung der Gleichung (1):

$$F = e_1 \nu \frac{\tau}{r^{\nu+1}} = \frac{e_1 \cdot \nu}{r^{\nu+1}} \frac{E_0}{4\pi N_L} \cdot \frac{(\varepsilon_0 - 1)}{\varepsilon}.$$

Die von uns in den vorhergehenden Paragraphen entwickelten Grundsätze der elektrischen Theorie der Adsorptionskräfte stehen in keinerlei Zusammenhang mit irgendwelchen bestimmten Vorstellungen über die Struktur der Adsorptionsschicht. Um aber weiterhin die Theorie zu

detaillieren, ist es notwendig, ein bestimmtes Bild von der Gasverteilung an der Oberfläche des Adsorbens zu entwerfen.

§ 3. *Vergleichende Analyse verschiedener molekularkinetischer Theorien der Absorption. Nichtmonomolekulare Schichten. Fundamentalgleichung der Adsorption. Veränderung des Adsorptionspotentials mit dem Abstand vom Adsorbens.* Wie ich schon in der Einleitung (§ 1) bemerkte, muß sich unter der Einwirkung der vom Adsorbens ausgehenden Anziehungskraft das adsorbierte Gas an der Oberfläche des Adsorbens verdichten.

Nach der Theorie Langmuirs[1]) beschränkt sich diese Verdichtung auf die monomolekulare Oberflächenschicht; die Gasdichte ist in letzterer bedeutend größer als seine Dichte im äußeren Raum und nähert sich der Dichte des verflüssigten Gases. Die Gasmoleküle haften gewissermaßen an der Oberfläche des Adsorbens, wobei dieses Anhaften nur in den Grenzen der monomolekularen Schicht möglich ist; beim Austritt aus letzterer wird das Molekül sofort vollständig frei; die Wirkung der Adsorptionsoberfläche beschränkt sich auf den Durchmesser des Moleküls ($\backsim 10^{-8}$ cm).

Die Annahme der Langmuirschen Theorie vom starken Abfallen des Adsorptionspotentials mit der Entfernung von der Oberfläche des Adsorbens spricht für die von uns entwickelten Vorstellungen von der elektrischen Natur der Adsorptionskräfte.

Zweifellos müssen vom Standpunkt der elektrischen Theorie der Adsorptionskräfte aus die ersten von der Oberfläche des Adsorbens angezogenen und an ihr haftenden Moleküle, indem sie die adsorbierende Oberfläche bedecken und schützen, die Wirkung des Feldes auf die hinter ihnen befindlichen Moleküle schwächen, ganz abgesehen von der Abnahme der Kraft mit der Entfernung. Das ist die abschirmende Wirkung, die auch von Langmuir bei Aufstellung seiner Isothermengleichung $A = \frac{ap}{1 + abp}$ in Betracht gezogen wurde.

Wenn das Adsorptionspotential (das, wie wir gesehen haben, durch die Adsorptionswärme bestimmt wird) gering ist, so ist auch die Arbeit, die geleistet werden muß, um das adsorbierte Molekül vom Adsorbens loszureißen, eine geringe, und darum muß man annehmen, daß bei hohen Temperaturen (höher als die kritische Temperatur des absorbierten Gases) die Arbeit sich mit der Energie der Wärmebewegung des Moleküls, die letzteres vom Adsorbens loszureißen sucht, vergleichen läßt.

---

[1]) Langmuir, loc. cit.

Die Wärmebewegung vergrößert die Dicke der adsorbierten Schicht zum Nachteil ihrer Dichte. Die durch Differenz der Gaskonzentrationen innerhalb und außerhalb der Adsorptionsschicht bedingte Druckdifferenz erscheint als eine Kraft, die vom Adsorbens nach der der Adsorptionsanziehung entgegengesetzten Seite gerichtet ist.

Demzufolge muß die Theorie Langmuirs für *niedrige* Temperaturen, wo das Gas in den flüssigen Zustand übergehen und eine nahezu flüssige Schicht auf der Oberfläche des Adsorbens bilden kann, gute Resultate ergeben.

In diesem Falle muß eine solche nahezu flüssige Schicht so *stark abschirmen* (sämtliche adsorbierende Bindungen in sich aufnehmen), daß auf den Anteil der weiter hinten befindlichen Moleküle nichts übrigbleibt. Die Adsorptionsschicht kann also monomolekular sein.

Letzten Endes aber ist es klar, daß die Frage, *in welchem Maße die Adsorptionsbindungen von der ersten Molekülreihe aufgezehrt werden, experimentell gelöst werden muß.* In diesem Sinne haben die von Langmuir[1]) angestellten Berechnungen für die Verdichtung eines aktiven Stoffes bei Untersuchung der Oberflächenspannung von wässerigen Fettsäurelösungen in der Voraussetzung einer monomolekularen Schicht ($\backsim 10^{-8}$) annehmbare Werte für die Dichte in der Oberflächenschicht[2]) ergeben. Für die Adsorption von Gasen durch Glas und Glimmer (bei niedrigen Temperaturen, 90 und 155° K) hat Langmuir[3]) in der Vor-

---

[1]) Langmuir, loc. cit.

[2]) Langmuir hat die Dicken der Adsorptionsschicht r_0 von einem Molekül ($r_0 = 4$ bis $6 \cdot 10^{-8}$ cm) *für die Grenzwerte* der Konzentration C des aktiven Stoffes in einer Lösung erhalten. Aus den Daten meines Mitarbeiters P. Rehbinder, ZS. f. phys. Chem. **111**, 447, 1924, kann man nachweisen, daß auch hier (wie später unten für die Gasadsorptionsschichten) r_0 eine abnehmende Funktion von C ist. Dazu muß man die Gibbssche Gleichung in der Form $r_0 = \left(\frac{M}{RT}\right) \cdot \frac{c\left(-\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)}{c_s - c}$ benutzen. $c_s - c$ wird durch die graphische Methode unter der Voraussetzung bestimmt, daß die Oberflächenspannung $\sigma(c)$ bei Abwesenheit des Gibbsschen Effekts (Oberflächendichtung) sich linear mit der Konzentration ändern muß. Unter Benutzung dieser Formel erhalten wir z. B. folgende Reihe der Werte für n-Buttersäure bei 20° C:

C Proz. ...	0,5	2,0	4,0	7,0
$r_0 \cdot 10^8$ ...	**12**	8,5	7,1	6,3

d. h. die Schichtdicke r_0, die bei *kleinen* Konzentrationen *polymolekular* ist, nähert sich asymptotisch der monomolekularen Dicke für große Konzentrationen. Die diese Frage betreffende detallierte Arbeit von P. Rehbinder wird in nächster Zeit im Druck erscheinen.

[3]) Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1361, 1918.

aussetzung der Monomolekularität der Adsorptionsschicht (hinsichtlich der Dichte des entsprechenden flüssigen Gases) für $\frac{N}{N_0}$ folgende Werte erhalten:

		Ar	N_2	CH_4
$\frac{N}{N_0}$	für 155° K ...	0,06	0,08	0,17
	„ 90° K ...	0,17	0,26	0,86

Bei kleinem Adsorptionspotential von Glimmer und Glas (die Adsorptionswärmen bei Glimmer sind für Ar 1530 cal, für N_2 2390, für CH_4 3090, bzw. bei Kohle 3990, 4270, 5570) und für Gase mit kleiner Dielektrizitätskonstante [$\varepsilon_0 - 1$ für Ar $557 \cdot 10^{-6}$, für N_2 $581 \cdot 10^{-6}$, für CH_4 $944 \cdot 10^{-6}$ ist die Adsorption von Langmuir gemessen; für NH_3 (von Langmuir nicht gemessen) ist $\varepsilon - 1 = 7180 \cdot 10^{-6}$] ist die Menge des auf 1 cm² adsorbierten Gases A noch in dem Maße unbedeutend, daß $\frac{N}{N_0} = \frac{A_1}{10^{-8}}$, wobei A_1 die Menge des auf 1 cm² adsorbierten Gases 1 nicht überschreitet und die Theorie von der monomolekularen Schicht zu keinem Widerspruch führt.

Aber schon für CH_4 erhalten wir eine kritische Größe $\frac{N}{N_0} = 0{,}86$. Das gilt für eine Temperatur $T = 90°$ K. Mit Temperaturabnahme muß die Menge des adsorbierten Gases A_1 zunehmen und dementsprechend nimmt auch $\frac{N}{N_0}$ zu. Bei Anwendung der Formel[1]) $A = A_0 e^{-\delta\sqrt{T}}$ erhalten wir bei einer Temperatur $T = 50°$ K für CH_4:

$$\frac{N}{N_0} = 3{,}2$$

(die Konstante δ aus der obigen Formel berechnen wir nach den Angaben Langmuirs: $\frac{N}{N_0} = 0{,}86$ für 90° K und $\frac{N}{N_0} = 0{,}17$ für 155° K).

Unter Benutzung der Euckenschen[2]) Formel: $A = \frac{O\sigma c_\infty T}{\mu C} e^{\frac{C}{T}}$ erhalten wir bei derselben Temperatur $T = 50°$ K für CH_4:

$$\frac{N}{N_0} = 33{,}0.$$

Beide Formeln geben bei einer Temperatur $T = 50°$ K für CH_4 das Verhältnis der Dichte des Gases in der monomolekularen Schicht

[1]) Iliin, ZS. f. phys. Chem. **107**, 145, 1923.
[2]) Eucken, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 345, 1914.

zur Dichte des verflüssigten Gases $\frac{N}{N_0} \gg 1$, gleich 3,2 und sogar 33 (!), was physisch unwahrscheinlich ist.

Wenn wir auf Grund der Angaben Seeligers für die Adsorption an Chabasitkristallen (Phys. ZS. **22**, 563, 1921) bemerken, daß bei atmosphärischem Druck und bei 0° $\frac{A_{NH_3}}{A_{CH_4}} = \frac{181}{15}$ ist, so läßt sich erwarten, daß für NH_3 das Verhältnis $\frac{N}{N_{fl}}$ in der Voraussetzung einer monomolekularen Schicht auch für höhere Temperaturen > 1 ist.

Der einzige Ausweg aus diesem Widerspruch besteht darin, daß wir uns von der allen diesen Berechnungen zugrunde gelegten Annahme der Monomolekularität der Adsorptionsschicht (*Langmuirsches Postulat*) frei machen. Noch auffallender wird dieser Widerspruch, wenn man solche Berechnungen für Kohle, die eine größere Adsorptionswärme als Glimmer, folglich auch ein größeres Adsorptionsvermögen hat, und für Gase mit großer Dielektrizitätskonstante, die demnach auch stärker adsorbiert werden, vornimmt.

Um $\frac{N}{N_{fl}}$ für Kohle zu berechnen, muß man die Größe der adsorbierenden Oberfläche von 1 g Kohle S_1 kennen, da

$$N = \frac{A}{S_1 r_0}$$

ist, wobei A die Menge des von 1 g Kohle adsorbierten Gases und $r_0 = 2 . 10^{-8}$ nach Langmuir die Schichtdicke bedeutet. Infolge der Porosität (der lockeren Struktur) der Kohle läßt sich S_1 nicht unmittelbar bestimmen, doch kann man eine obere Grenze für den möglichen Wert S_1 erhalten. Die Dichte der Kohle ist etwa 1,9 (bei Titoff 1,86). Folglich nimmt 1 g Kohle ein Volumen von ungefähr 0,54 cm^3 ein.

Die Lockerung der Kohle ist, wie sich annehmen läßt, auf alle Fälle geringer als die Dispersität einer kolloidalen Lösung. Die obere Grenze des Durchmessers einer Partikel der kolloidalen Lösung ist $\sim 10^{-5}$ cm. Dieses kann man also als untere Grenze für den Wert eines mit seiner Oberfläche an der Adsorption des Gases teilnehmenden Körnchens Kohle annehmen. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist der wirkliche Durchmesser $d < 10^{-5}$ cm.

Wenn X die Anzahl Körnchen in 1 g ist, so ist:

$$S_1 = X . 6 d^2$$

und

$$X . d^3 = 0{,}54 \text{ cm}^3.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{S_1}{0{,}54} = \frac{6}{d}$$

und

$$S_1 = 0{,}54 \cdot \frac{6}{d} = 3{,}3 \,.\, 10^5 \text{ cm}^2.$$

Nach den Angaben Titoffs[1]) adsorbiert 1 g Kohle bei $-23{,}5^0$ C und bei einem Druck $p = 70{,}5$ cm 155,6 cm^3 NH_3 (reduziert auf 0^0 C und 76 cm Hg).

Da die Dichte von NH_3 im Verhältnis zu Wasser bei 0^0 und 76 cm Hg 0,000 76, die Dichte des flüssigen NH_3 aber bei -35^0 C 0,68 ist, so ist in der Voraussetzung einer *monomolekularen Schicht* ($r_0 = 2 \,.\, 10^{-8}$)

$$\frac{N}{N_{fl}} = \frac{155{,}6 \times 0.000\,76}{3{,}3 \,.\, 10^5 \,.\, 2 \,.\, 10^{-8} \,.\, 0{,}68} = 26.$$

Nehmen wir Kohlensäuregas CO_2, so werden nach den Angaben Titoffs von 1 g Kohle bei $-76{,}5^0$ C und einem Druck $p = 70{,}5$ cm Hg 115,3 cm^3 CO_2 (auf 0^0 C und 76 cm Hg reduziert) adsorbiert. Die Dichte von CO_2 bei 0^0 und 76 cm Hg ist 0,002; die Dichte des flüssigen CO_2 bei -37^0 ist 1,1. Hieraus folgt bei *Voraussetzung der Monomolekularität* der adsorbierten Schicht:

$$\frac{N}{N_{fl}} = \frac{115{,}3 \times 0{,}002}{3{,}3 \,.\, 10^5 \,.\, 2 \,.\, 10^{-8} \,.\, 1{,}1} = 32.$$

Wie zu erwarten war, hat man infolge der größeren Adsorptionsaktivität von Kohle für $\frac{N}{N_{fl}}$ noch größere Abweichungen von 1 als bei der Adsorption an Glimmer erhalten. In den Ausdruck für $\frac{N}{N_{fl}}$ ist die 1 g Kohle adsorbierende Oberfläche S_1 aufgenommen worden, die wir gleich $3{,}3 \,.\, 10^5$ cm gesetzt haben.

Bestimmen wir, wie groß S_1 sein muß, wenn wir für $\frac{N}{N_{fl}}$ nicht 32, sondern den größtmöglichen Wert, d. h. 1 nehmen. In dem Falle ist:

$$\frac{N}{N_{fl}} = 1 = \frac{115{,}3 \times 0{,}002}{S_1 \,.\, 2 \,.\, 10^{-8} \,.\, 1{,}1},$$

woraus

$$S_1 = \frac{115{,}3 \times 0{,}002}{2 \,.\, 10^{-8} \,.\, 1{,}1} = 10^7 \text{ cm}^2.$$

---

[1]) Titoff, Über die Adsorption der Gase an Kohle, Dissertation und ZS. f. phys. Chem. **74**, 641, 1910.

Da aber $S_1 = 0{,}54 \cdot \frac{6}{d}$ ist, wo d den Durchmesser eines an der Adsorption des Gases teilnehmenden Körnchens Kohle bedeutet, so ist

$$d = 0{,}54 \cdot \frac{6}{S_1} = 0{,}54 \cdot \frac{6}{10^7} = 30 \cdot 10^{-8}\,\text{cm},$$

d. h. die Lockerung der Kohle nähert sich unter der *Voraussetzung der Monomolekularität der Adsorptionsschicht* (bei den allergünstigsten Annahmen $\frac{N}{N_{fl}} = 1$) der Dispersität wahrer molekulardisperser Lösungen, was unwahrscheinlich ist. Setzt man aber $\frac{N}{N_{fl}} = 0{,}1$ (in den oben erwähnten Angaben Langmuirs für 155° ändert sich $\frac{N}{N_{fl}}$ in den Grenzen von 0,06 bis 0,17), so ist $d = 3 \cdot 10^{-8}$ cm, d. h. die adsorbierende Oberfläche der Kohle S_1 ist gleich der Summe der Oberflächen sämtlicher Moleküle der Kohle; jedes Molekül von 1 g Kohle nimmt mit seiner Oberfläche an der Adsorption teil!

Die Voraussetzung Langmuirs, daß die ganze Verdichtung eines Stoffes bei Adsorption in der monomolekularen Schicht stattfindet, trifft demnach nicht immer zu. Gegen eine fortwährende Monomolekularität der Adsorptionsschichten sprechen auch die Versuche Rayleighs und Quinckes.

Sehen wir von der Monomolekularität der Adsorptionsschicht ab, so müssen wir für niedrige Temperaturen (vielleicht für 90 und 155° K) annehmen, daß, wenn auch die Dichte des Gases in der Adsorptionsschicht mit der Entfernung von der Oberfläche des Adsorbens abnimmt, dies doch sehr langsam geschieht, so daß man in erster Annäherung für niedrige Temperaturen und große Drucke (Atmosphärendruck) die ganze adsorbierte Menge Gas als in der Schicht der geringen Dicke (aber nicht immer in der monomolekularen, sondern in einer von der Ordnung einiger Moleküle) von nahezu konstanter Dichte konzentriert annehmen kann (für sehr niedrige Temperaturen nähert sich diese Dichte derjenigen des flüssigen Gases).

Wie es scheint, ändert sich für letzteren Fall die Dichte des adsorbierten Gases nach den in der Polanyischen[1]) Arbeit gegebenen Kurven III oder II (Fig. 4).

[1]) Polanyi, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 55, 1916.

Für diesen Grenzfall (T ist sehr klein und jedenfalls $T \ll T_{kr}$) läßt sich die bekannte Formel der statistischen Mechanik (Boltzmanns e-Satz) anwenden:

$$\frac{\bar{n}_m}{n_0} = e^{\frac{U_0}{RT}},$$

wo $\bar{n}_m$ die Dichte in dem Raum, in dem die Kraft mit dem Potential U wirkt, n_0 aber die Dichte des äußeren Gases bei entsprechender Temperatur T ist.

Da $n_m = \frac{A}{S r_0}$ ist, so ist:

$$A = S n_0 . r_0 e^{\frac{U_0}{RT}}. \qquad (2)^1)$$

Setzt man das Potential $U_0 = Q$, wo Q die Adsorptionswärme bezeichnet, so erscheint diese Formel als das Grundgesetz der Adsorption für einen gegebenen Spezialfall. Sie gestattet, die Dicke der Schicht r_0 zu bestimmen, wenn Q und die Oberfläche des Adsorbens S bekannt sind.

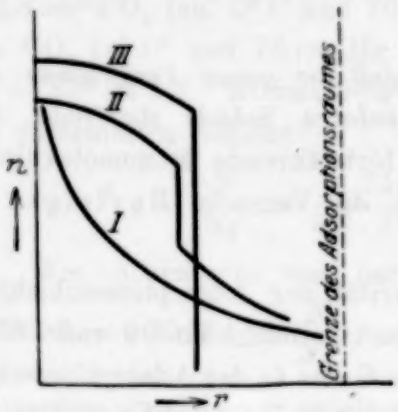


Fig. 4.

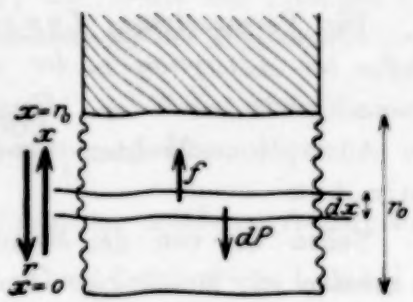


Fig. 5.

Nach der Theorie Polanyis[2]) sind drei Fälle zu unterscheiden: die Temperatur des adsorbierbaren Gases $= 0$, $<$ und $>$ als die kritische Temperatur des Gases. Im ersten Falle stellt die Adsorptionsschicht eine Schicht flüssigen Gases dar (die Dichte des Gases ändert sich nicht mit der Entfernung von der Oberfläche des Adsorbens r (Fig. 4, Kurve III); im zweiten Falle, $T < T_{kr}$, ist die Dichte in der Grunddicke der Schicht ebenfalls nahezu konstant (Kurve II); im dritten Falle endlich —

[1]) Die angeführte Formel unterscheidet sich von der in der Adsorptionstheorie Frenkels [ZS. f. Phys. **26**, 117—138, 1924; siehe Formel (3), S. 124] gegebenen dadurch, daß die Schichtdicke r_0 hier weder konstant noch monomolekular ist.

[2]) Polanyi, l. c.

$T > T_{kr}$ — ist die Temperatur des adsorbierbaren Gases so hoch, daß es selbst an der Oberfläche des Adsorbens nicht verflüssigt ist und die Dichte sich nach der glatt verlaufenden Kurve ohne Knick ändert (Kurve I). Polanyi bedient sich eines außerordentlich sinnreich erdachten reversiblen Kreisprozesses zwischen zwei Zuständen — dem Zustand des Gases in der Adsorptionsschicht und dem des flüssigen Gases. Unter Benutzung des allgemein bekannten thermodynamischen Ausdrucks für die Arbeitsleistung beim Übergang vom Druck p_1 zum Druck p_2

$$dA = dx\,RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

erhält er auf Grund des obenerwähnten Prozesses für das Adsorptionspotential ε_i den Ausdruck:

$$\varepsilon_i = RT \ln \frac{p_{\text{Dampf}}}{p_{\text{ads}}},$$

wo p_{Dampf} der Dampfdruck über dem verflüssigten Gase, p_{ads} der Druck des mit dem adsorbierten Gase im Gleichgewicht befindlichen Gases ist; p_{ads} können wir aus der Adsorptionsisotherme $A = f(p_{\text{ads}})$ berechnen; p_{Dampf} ist bekannt. Es ist also die Möglichkeit zur Berechnung von ε_i gegeben, und umgekehrt können wir die Isothermen für andere Temperaturen erhalten, wenn ε_i für eine bestimmte Temperatur bekannt ist.

Die experimentelle Bestätigung der Theorie Polanyis kann auf Grund der Berechnungen Polanyis selbst, wie auch der Arbeiten Berenyis als ein weiteres Argument gegen die „Langmuirschen Postulata" betrachtet werden. (Polanyi selbst nimmt als molekulare Wirkungssphäre für Kohle die Größe $6 \cdot 10^{-6}$ an.) Polanyis Theorie läßt die Frage betreffs des analytischen Ausdrucks der Abhängigkeit der Gasdichte n beim Adsorbens vom Abstand r von der Oberfläche desselben unberücksichtigt.

Für den dritten Fall ($T > T_{kr}$) löst Eucken[1]) diese Aufgabe, indem er von der Analogie des unter der Einwirkung der Adsorptionskraft absorbierten Gases und der unter der Einwirkung der Erdanziehungskraft befindlichen Luft der Erdatmosphäre ausgeht. Auf Grund dieses hat er für die Dichteveränderung mit der Entfernung von der Oberfläche des Adsorbens ein Verhältnis analog der „barometrischen Formel", und für die Menge adsorbierten Gases

$$A = \frac{S \sigma n_0 e^{\frac{c}{T}}}{\mu \frac{c}{T}}$$

[1]) Eucken, l. c.

erhalten, wo $\sigma = \varrho_1 + \varrho_2$, ϱ_1 und ϱ_2 die Radien der Moleküle des Adsorbens und des adsorbierten Gases sind. Auf Grund der weiter unten folgenden analogen Betrachtungen haben wir[1]) eine etwas abweichende Abhängigkeit erhalten, in die statt σ die Schichtdicke der Absorptionsschicht r_0 Aufnahme gefunden hat.

Gesetzt den Fall, das Gas verdichtet sich unter der Kraftwirkung der molekularen Anziehung F[2]) über der Oberfläche des Adsorbens (analog der atmosphärischen Luft über der Erdoberfläche).

Auf eine Gasschicht (s. Fig. 5) von dx Breite und 1 cm² Querschnitt wirken die nach dem Adsorben gerichtete Kraft $F.n.dx$ und die nach der entgegengesetzten Seite gerichtete Differenz der Gasdrucke dp.

$$F = \frac{b}{r^\nu},$$

wo r der Abstand von der Oberfläche des Adsorbens bis zur betrachteten Schicht ist, b und ν Konstanten bedeuten, deren Werte von uns bei Feststellung der elektrischen Natur der Kraft F[3]) bestimmt wurden, F ist die auf 1 Mol Gas wirkende Kraft, n die Anzahl Mol in 1 cm³ der gewählten Schicht.

Bei Gleichgewicht:

$$F.n.dx = dp,$$

ist nach der Clapeyronschen Gleichung $P = nRT$, wo R die Gaskonstante, T die Adsorptionstemperatur bedeutet. Legen wir den Anfang der Koordinaten in die äußere Grenze der Adsorptionsschicht, deren Dicke wir mit r_0 bezeichnen, so ist $x + r = r_0$, und die Gleichung nimmt die Form

$$\frac{b}{(r_0 - x)^\nu}\, n\, dx = RT\, dn$$

an.

Für die Grenzbedingung $x = 0$ ist $n = n_0$, wo n_0 die Anzahl Mol in 1 cm³ des äußeren Gases ist, dann ist das Integral der Gleichung:

$$n = n_0\, e^{\frac{b}{RT(\nu-1)}\left\{\frac{1}{(r_0-x)^{\nu-1}} - \frac{1}{r_0^{\nu-1}}\right\}}.$$

---

[1]) Iliin, l. c.

[2]) Die Kraft F ist, wie wir aus § 2 gesehen, elektrischer Natur und hat durch die elektrischen Konstanten einen bestimmten Ausdruck.

[3]) $f = F.N_A$, wo N_A die Avogadrosche Zahl ist. Für die Ionenadsorption ist $F = E.k.\eta$, wo k die Wertigkeit des Ions bezeichnet. Für die Adsorption von neutralen Molekeln ist $F = \frac{e_1.\nu.\tau}{r^{\nu+1}}$, wo τ das elektrische Polarisationsmoment einer adsorbierbaren Molekel ist.

Der im Exponenten in Klammern stehende Ausdruck kann durch $\frac{\nu - 1}{r_0^\nu} \cdot x$ ersetzt werden und dann ist:

$$n = n_0 e^{\frac{b}{R T_{r_0}^\nu} \cdot x} \text{ [1]}.$$

Die Menge des adsorbierten Stoffes (Adsorptionskapazität) ist:

$$A = S . \int_0^{r_0} (n - n_0)\, dx = S n_0 \int_0^{r_0} \left(e^{\frac{b}{R T_{r_0}^\nu} \cdot x} - 1 \right) dx$$

$$= S n_0 \left\{ \frac{R T_{r_0}^\nu}{b} \left(e^{\frac{b}{R T_{r_0}^{\nu - 1}}} - 1 \right) - r_0 \right\}.$$

Da $\frac{b}{r^\nu} = F$ ist, so stellt $\frac{b}{r_0^{\nu-1}} = \frac{b}{r_0^\nu} \cdot r_0 = F_0 \cdot r_0 = U_0$ die Arbeit der Adsorptionskraft F_0 auf der der Dicke der Adsorptionsschicht r_0 gleichen Wegstrecke dar, und es ist

$$A = S n_0 r_0 \left\{ \frac{R T}{U_0} \left(e^{\frac{U_0}{R T}} - 1 \right) \right\} - S r_0 . n_0$$

oder, da $S n_0 r_0$ die Menge Gas im Adsorptionsvolumen $S r_0$ bei einer Dichte des äußeren Gases n_0, d. h. eine im Vergleich zu A sehr kleine Größe darstellt, so ist

$$A = S n_0 r_0 \frac{R T}{U_0} \left(e^{\frac{U_0}{R T}} - 1 \right) \text{ [2]}. \tag{3}$$

Die von den Adsorptionskräften F beim Übergang der Gasmoleküle aus dem äußeren Raume — von der äußeren Oberfläche der Adsorptionsschicht — ins Innere zu leistende Arbeit ist der Adsorptionswärme äquivalent.

---

[1]) Der für die Abhängigkeit des n von x erhaltene Ausdruck gibt infolge der vereinfachenden Annahmen (Anwendbarkeit der Clapeyronschen Gleichung und anderer) nur einen annähernden Verlauf der Kurve n und ist besonders ungeeignet für den Grenzwert $x = r_0$, worauf Polanyi, ZS. f. Elektrochem. **28**, 110, 1922, hingewiesen hat. Auf die Größe des Integrals

$$\frac{A}{S} = \int_0^{r_0} (n - n_0)\, dx$$

darf aber der übertriebene Wert n für $x = r_0$ keinen Einfluß haben.

[2]) Diese Formel, die sich von der Euckens dadurch unterscheidet, daß statt σ die Dicke der Adsorptionsschicht r_0 gesetzt ist, hat auch noch den Vorteil, daß für $T = \infty$ $A = 0$ ist, während die Euckensche Formel für $T = \infty$ $A = \infty$ gibt, was physisch unmöglich ist.

Die bei Adsorption von 1 Mol Gas effektiv zu berechnende Wärme wird ausgedrückt durch:

$$Q = \frac{\int_0^{r_0} U.n.dx}{\int_0^{r_0} n.dx} = \frac{\int_0^{r_0} Fx.n\,dx}{\int_0^{r_0} n\,dx} = r_0 F_0 - RT = U_0 - RT$$

oder

$$U_0 = Q + RT.$$

Es ist nun leicht ersichtlich, daß $\frac{U_0}{RT} = \frac{Q+RT}{RT}$ bedeutend größer als I ist, und darum kann man in der Formel für die Adsorptionskapazität A für nicht sonderlich hohe Temperaturen 1 im Vergleich zu $e^{\frac{U_0}{RT}}$ unberücksichtigt lassen, und wir haben dann:

$$A = S.r_0.n_0 \frac{RT}{U_0} e^{\frac{U_0}{RT}}$$

oder

$$A = S.r_0.n_0 \frac{RT}{Q+RT} e^{\frac{Q+RT}{RT}} \qquad (3')$$

Die angeführten Betrachtungen führen zu folgenden Vorstellungen über die Struktur der Adsorptionsschicht:

a) Für niedrige Temperaturen $T \ll T_{kr}$ haben wir eine nahezu homogene Schicht von geringer Dicke (in einigen Fällen nähert sich diese Schicht der monomolekularen). In diesem Falle haben wir für die Adsorptionskapazität A in erster Annäherung[1]):

$$A = S r_0 n_0 e^{\frac{U_0}{RT}}.$$

b) Für hohe Temperaturen ist:

$$A = S r_0 n_0 \frac{RT}{U_0}\left(e^{\frac{U_0}{RT}} - 1\right).$$

Die graphische Darstellung (s. Fig. 6) veranschaulicht, wie sich auf Grund der Formel $U = f r_0 - f r$ das Adsorptionspotential U mit der Entfernung von der adsorbierenden Oberfläche r für verschiedene Adsorptionswärmen $Q = U_0$ ändern muß. Wie man sieht, ist die Dicke der Schicht r_0, die durch den Schnittpunkt der Geraden $U = fx = f r_0 - f r$ mit der Achse r bestimmt wird, für weniger adsorbierbares Gas größer.

[1]) Die Arbeiten Polanyis (l. c.) und Berenyis (ZS. f. phys. Chem. **94**. 628, 1920) zeigen, inwieweit diese Annäherung vorhanden ist.

Die der Polanyischen[1]) Arbeit entnommene graphische Darstellung (s. Fig. 7) zeigt, daß der Verlauf unserer theoretischen Kurven (U, r) der Abhängigkeit des Polanyischen Adsorptionspotentials ε vom Niveauvolumen φ (das in erster Annäherung r proportional ist) analog ist.

Abschirmung. In den oben ausgeführten Vorstellungen über die Struktur der Adsorptionsschicht ist stillschweigend angenommen worden, daß die Menge des adsorbierten Stoffes (Adsorptionskapazität) A dem äußeren Druck p oder der Konzentration des äußeren Gases n_0 proportional ist, d. h. daß die Isothermengleichung eine Gerade ist. Vom Standpunkt

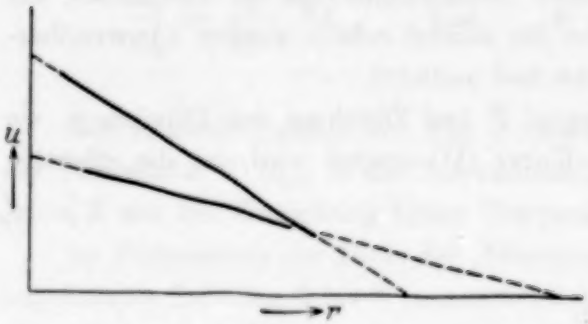


Fig. 6.

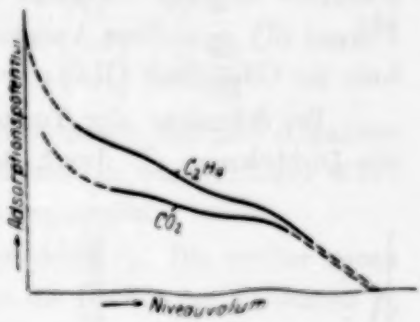


Fig. 7.

der von uns vorgeschlagenen elektrostatischen Theorie der Adsorptionskräfte muß indessen, wie schon erwähnt, eine Abschirmungserscheinung vorhanden sein, die darin besteht, daß die adsorbierten Moleküle die Kraft des Adsorptionsfeldes für die weiter hinten befindlichen Adsorbione schwächen, und infolgedessen kann das an die adsorbierende Oberfläche anprallende Molekül an Stellen, wo sich schon ein adsorbiertes, anhaftendes Molekül befindet, nicht gebunden werden.

Diese Idee der Abschirmung ist von Langmuir[2]) vorgeschlagen und von Frenkel[3]) ausgebaut worden.

Wir[4]) haben gezeigt, daß diese Idee auf eine nichtmonomolekulare Adsorptionsschicht und sogar auf eine Volumenabsorption angewandt werden kann.

§ 4. *Über den Zusammenhang der Adsorptionskonstanten mit den molekularkinetischen Konstanten. a) Berechnung von R aus den Adsorptionsdaten. b) Dicke der Adsorptionsschicht r_0 auf Kohle bei hohen Temperaturen. c) Abhängigkeit von r_0 von p und T. d) Berechnung der*

[1]) Polanyi, ZS. f. Elektrochem. **26**, 371, 1920.
[2]) Langmuir, l. c.
[3]) Frenkel, l. c.
[4]) Iliin, ZS. f. phys. Chem. **107**, 145, 1923.

Adsorptionswärmen verschiedener Gase mit Glimmer. e) Dicke der Adsorptionsschicht r_0 auf Glimmer bei niedrigen Temperaturen. f) Zusammenhang der Adsorptionskonstanten mit $a_{\text{van der Waals}}$ und T_{kr}.

a) Berechnung von R aus den Adsorptionsdaten. Das von uns entwickelte detaillierte Bild von dem Verhalten des Gases und von der Veränderung seiner Dichte in der Adsorptionsschicht gestattet, auf Grund der ausgeführten Formeln (2) und (3) einen Zusammenhang zwischen den Adsorptions- und molekularkinetischen Konstanten festzustellen. Für hohe Temperaturen und geringe Drucke muß die Formel (3) günstige Resultate ergeben, da unter diesen Bedingungen die bei Ausführung der Formel (3) gestellten Annahmen bis zuletzt erfüllt werden (Anwendbarkeit der Gleichung Clapeyrons und anderer).

Bei Abnahme der Temperatur T und Zunahme des Druckes p, wo die Dichtekurve (I) durch die Kurve (II) ersetzt wird, ist die effektive

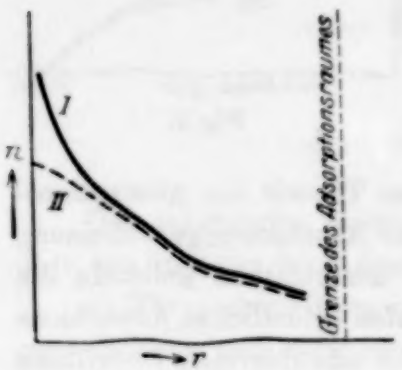


Fig. 8.

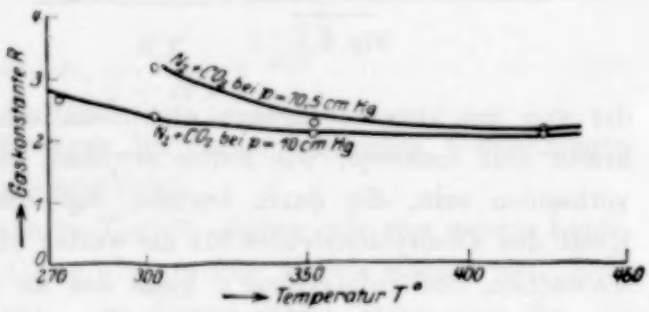


Fig. 9.

Adsorptionskapazität gleich der von der Kurve (II) (s. Fig. 8) eingeschlossenen Fläche, wogegen die theoretische Adsorptionskapazität, die in die Formel (3) aufgenommen ist, durch die von Kurve (I) eingeschlossene Fläche ausgedrückt wird. Wenn wir daher R nach der Formel (3) für niedrige Temperatur berechnen, so erhält man R größer, als sein tatsächlicher Wert ($R = 2$ cal) ist. Auf Grund dieser Differenz von R und $R = 2$ läßt sich auf die Abweichung des Dichteverlaufs von der Kurve (I) schließen, und das Vorhandensein dieser Abweichung spricht gegen eine anstandslose Anwendbarkeit der Formel (3).

Für hohe Temperaturen sind die Dicken der Adsorptionsschicht für sämtliche Gase bedeutend (etwa 10^{-6} bis 10^{-7} cm), und infolgedessen kann man ihre relativen Abweichungen $\left(\frac{\Delta r_0}{r_0}\right)$ in erster Annäherung un-

berücksichtigt lassen und $S r_0$ (das Adsorptionsvolumen) für zwei Gase, die sich durch ihre Adsorbierbarkeit nicht erheblich voneinander unterscheiden, als gleich[1]) annehmen. Solch eine Annahme ist in bezug auf ultradünne, durch die Formel (2) bestimmte Schichten unanwendbar, da für diese die relativen Abweichungen im Adsorptionsvolumen $S r_0$ und in den Dicken der Schichten $\left(\frac{\Delta r_0}{r_0}\right)$ beträchtlich sein können.

Die Konstanz von $S r_0$ für zwei Gase bei gleicher Temperatur T und gleichem Druck p voraussetzend, kann man schreiben:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{Q_2}{Q_1} e^{\frac{Q_1 - Q_2}{RT}} \quad \text{und} \quad R = \frac{1}{T} \frac{(Q_1 - Q_2) \ln e}{\ln \frac{A_1}{A_2} + \ln \frac{Q_1}{Q_2}}. \tag{4}$$

Die folgende Tabelle und Fig. 9 veranschaulichen, daß mit Abnahme der Temperatur T R_{ber} in der Tat zunimmt, indem es den richtigen Wert $R = 2$ nur bei Erreichung hoher Temperaturen ergibt.

b) Bestimmung der Dicke der Adsorptionsschicht r_0. Die weiter unten angeführten Tabellen 5 bis 8 veranschaulichen die Dicken der Schichten r_0 einer heterogenen Adsorptionsschicht bei Adsorption von Gasen durch Kohle für hohe Temperaturen, die man auf Grund der Formeln

$$A = S r_0 \frac{n_0 R T}{Q + RT} e^{\frac{Q + RT}{RT}}$$

oder

$$r_0 = \frac{A}{n_0} \frac{1}{S} \cdot \frac{Q + RT}{RT} \cdot \frac{1}{e^{\frac{Q + RT}{RT}}} \tag{5}$$

erhalten hat, vorausgesetzt, daß die adsorbierende Oberfläche von 1 g Kohle $S = 3{,}3 \cdot 10^5\,\text{cm}^2$ ist. (Die Dicke der Schicht r_0 gilt für die Adsorption von Gasen durch Kohle bei einem Druck $p = 10\,\text{cm}$; die Temperaturen sind 303, 353 und 425° K.)

c) Wie die Tabellen 5, 6, 7, 8 und Fig. 10 und 11 zeigen, nimmt die Dicke der Schicht r_0 mit dem Drucke des äußeren Gases p ab[2]) und wächst mit der Temperatur T.

d) Berechnung der Adsorptionswärmen von Gasen mit Glimmer. Zur Berechnung der Dicke von Adsorptionsschichten r_0 bei Adsorption

[1]) Die Abweichungen in $S r_0$ für zwei Gase müssen jedenfalls nur wenig auf die Ermittlung von R wirken, da in dem Ausdruck für R das Adsorptionsvolumen als Summand von der Form $\ln S r_0$ auftritt; wenn die Veränderung von $S r_0$ gering ist, so ist die Veränderung von $\ln S r_0$ natürlich noch weit geringer.

[2]) Dasselbe Resultat kann man, wie wir aus § 3 ersehen, auch für die Dicke der Adsorptionsschicht von Lösungen oberflächenaktiver Stoffe erhalten.

Tabelle 4.

Gaskonstante $R = \frac{1}{T} \frac{(Q_1 - Q_2) \ln e}{\ln \frac{A_1}{A_2} + \ln \frac{Q_1}{Q_2}}$ aus der Adsorption der Gase an Kohle.

N_2 ($t_{kr} = -146^0$ C) und CO_2 ($t_{kr} = +31^0$ C) beim Drucke $p = 10$ cm Hg.

T^0	Q_{N_2}	Q_{CO_2}	R
425° K	4330	6170	2,0 cal
353	4330	6170	2,0
303	4330	6520	2,4
273	4330	6520	2,7

N_2 ($t_{kr} = -146^0$ C) und H_2 ($t_{kr} = -241^0$ C) bei $p = 10$ cm.

T^0	Q_{N_2}	Q_{H_2}	R
353° K	4330	2410	2,1 cal
273	4330	2410	2,5
194	4330	2410	2,8

CO_2 ($t_{kr} = +31^0$ C) und NH_3 ($t_{kr} = +131^0$ C) bei $p = 10$ cm.

T^0	Q_{CO_2}	Q_{NH_3}	R
425° K	6170	7890	3,3 cal
353	6170	7890	6,9
303	6520	7890	5,8
273	6520	7890	5,1

N_2 ($t_{kr} = -146^0$ C) und CO_2 ($t_{kr} = +31^0$ C) bei $p = 70{,}5$ cm.

T^0	Q_{N_2}	Q_{CO_2}	R
425° K	4330	6170	2,1 cal
353	4330	6170	2,3
303	4330	6520	3,3

N_2 ($t_{kr} = -146^0$ C) und Ar ($t_{kr} = -117^0$ C) bei $p = 5$ cm.

T^0	Q_{N_2}	Q_{Ar}	R
273° K	4270	3990	2,0 cal

(Daten von J. H. Homfray.)

von Gasen durch Glimmer muß man nach den Angaben Langmuirs die experimentell nicht meßbaren Adsorptionswärmen Q kennen.

Die Tabellen 9 und 10 zeigen die von uns nach der Formel

$$Q = R T^2 \frac{\ln \frac{p_2}{p_1}}{T_2 - T_1} \qquad (6)$$

Tabelle 5. Die Schichtdicke r_0 für die Adsorption der Gase an Kohle beim Drucke $p = 10$ cm Hg; Temperaturen 303, 353, 425° K.

Gas	H_2	N_2	CO_2	NH_3
Adsorptionswärme Q	2420	4270	6560	7930
Schichtdicke $r_0 \cdot 10^8$ cm bei 303° K .	—	7	4	0,8
$r_0 \cdot 10^8$ bei 353° K	10	8	5	1,5
$r_0 \cdot 10^8$ bei 425° K	—	9	6	3,4

Tabelle 6. Die Schichtdicke r_0 für die Adsorption der Gase an Kohle beim Drucke $p = 70{,}5$ cm Hg; Temperaturen 353 und 425° K.

Gas	H_2	N_2	CO_2	NH_3
Adsorptionswärme Q	2420	4270	6560	7930
$r_0 \cdot 10^8$ bei 353° K	9	7	3	0,9
$r_0 \cdot 10^8$ bei 425° K	—	8	5	1,8

Tabelle 7. Die Schichtdicke r_0 für die Adsorption der Gase an Kohle bei kleinem Druck und hohen Temperaturen.

	T	p	A	$r_0 \cdot 10^8$ cm
CO_2	303° K	0,13 cm	0,507 cm³	9
NH_3	353	0,06	0,701	22

Tabelle 8. Die Abhängigkeit der Schichtdicke r_0 von der Temperatur T und dem Drucke p.

$T°$	303° K	353° K	425° K
$r_0 \cdot 10^8$ für N_2 bei $p = 10$ cm . . .	7	8	9
$r_0 \cdot 10^8$ für NH_3 bei $p = 10$ cm . .	0,8	1,5	3,4

p	0,06 cm	10 cm	70,5 cm
$r_0 \cdot 10^8$ cm für NH_3 bei 353° K . . .	22,0	1,5	0,9

berechneten Adsorptionswärmen verschiedener Gase durch Glimmer; diese Gleichung hat die allbekannte Form

$$Q = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}$$

aus dem Grunde ersetzt, weil Langmuir nur für zwei Temperaturen, 90 und 155° K, Isothermen gibt.

Die spezielle Erforschung dieser Formel auf Adsorption von Gasen durch Kohle (wobei die Messungen bei einer ganzen Reihe von Temperaturen vorgenommen wurden) hat gezeigt, daß die nach der Formel (6)

für eine Temperatur von 155° K berechneten Q-Werte für Adsorption durch Glimmer mehr Wahrscheinlichkeit haben.

Tabelle 9.

Adsorptionswärmen von Gasen mit Glimmer

$$Q = R\left(\frac{155+90}{2}\right)^2 \frac{\ln\frac{p_2}{p_1}}{155-90}$$

für eine Temperatur $T = 123^0$ K.

Gase	Ar	N_2	CO	CH_4
Q cal/Mol . . .	960	1500	1880	1940

Tabelle 10.

Adsorptionswärmen von Gasen mit Glimmer

$$Q = R\,(155)^2 \frac{\ln\frac{p_2}{p_1}}{155-90}$$

für eine Temperatur $T = 155^0$ K.

Gase	Ar	N_2	CO	CH_4
Q cal/Mol . . .	1530	2390	2990	3090

e) Dicke der Adsorptionsschicht r_0 bei Adsorption von Gasen durch Glimmer. Die weiter folgende Tabelle 11 zeigt die Dicken der Adsorptionsschichten bei Adsorption von Gasen durch Glimmer für niedrige

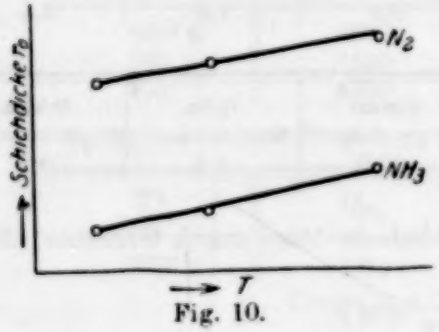


Fig. 10.

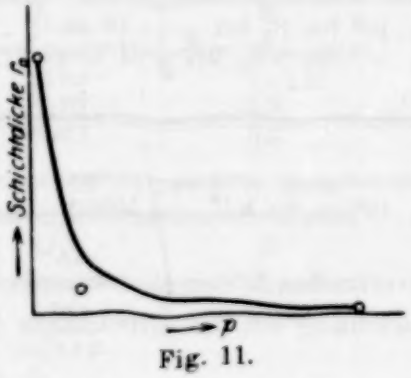


Fig. 11.

Temperaturen, die aus den Formeln:

$$A = S r_0 n_0 e^{\frac{Q}{RT}} \tag{2'}$$

oder

$$r_0 = \frac{A}{S n_0 e^{\frac{Q}{RT}}} \tag{7}$$

berechnet sind.

Tabelle 11. Adsorption von Gasen durch Glimmer.

Gas	N_2	CO	CH_4
Adsorptionswärme Q	2390	2990	3090
Dicke der Adsorptionsschicht r_0 bei 90° K	$1{,}7 \cdot 10^{-7}$	$0{,}7 \cdot 10^{-8}$	$1{,}7 \cdot 10^{-8}$

Wie aus der Tabelle ersichtlich, bilden die Gase, die bei niedriger Temperatur ($T = 90^0$) stark adsorbiert werden (CO und CH_4), eine monomolekulare Schicht.

f) Zusammenhang der Adsorptionskonstanten mit $a_{\text{van der Waals}}$ und T_{kr}. Wie Debye gezeigt hat, ist die Adsorptionskonstante in der Gleichung von van der Waals nichts anderes als die elektrostatische Energie des molekularen Feldes, oder nach unseren Vorstellungen eine mit $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon}$ zusammenhängende Größe. Andererseits ist die kritische Temperatur des Gases offenbar um so größer, je leichter das Gas verflüssigt und folglich auch adsorbiert wird. Demzufolge muß zwischen $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon}$, den Adsorptionskonstanten $\ln A$, Q, der Attraktionskonstante von van der Waals und der kritischen Temperatur des adsorbierbaren Gases ein Parallelismus bestehen.

Die Tabelle 12 und Fig. 12 bestätigen dieses.

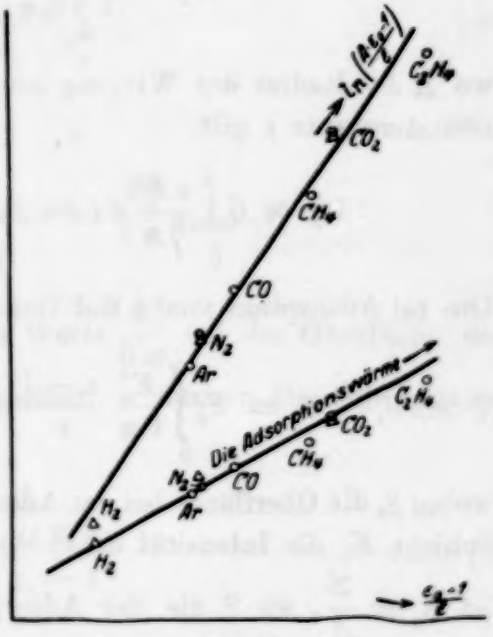


Fig. 12.

○ Daten von J. H. Homfray.
△ Daten von A. Titoff.

§ 5. *Zusammenhang der Adsorptionskonstanten mit der Oberflächenenergie (Oberflächenspannung). Adsorptionsaktivität verschiedener Körper.* Die von uns im vorhergehenden gegebene Theorie über die Struktur der Adsorptionsschicht gestattet, in der Entwicklung der ebenfalls von uns vorgeschlagenen elektrostatischen Adsorptionstheorie weiter fortzu-

Tabelle 12.

Adsorbierbares Gas	Dielektrizitäts-Konstante ε_0	Adsorptionswärme		ln A		Attraktionskonstante von v. d. Waals	Kritische Temperatur
		Daten von I. H. Homfray	Daten von A. Titoff	Daten von I. H. Homfray	Daten von A. Titoff		
H_2 . .	1,000 264	—	2400	—	− 0,644	0,000 42	33° K
Ar . .	557	3993	—	−1,11 + 3	—	2 59	156
N_2 . .	581	4270	4460	−0,92 + 3	+ 0,37	2 68	127
CO . .	695	4860	—	−0,70 + 3	—	2 75	—
CH_4 .	944	5570	—	−0,25 + 3	—	3 67	177
CO_2 .	985	6560	6470	+0,20 + 3	+ 1,48	6 99	304
C_2H_4 .	1 312	7800	—	+0,58 + 3	—	8 33	—

schreiten. Wie in § 2 ausgeführt, ist die Energie der Oberflächenschicht des Adsorbens im Vakuum:

$$U_1 = S\int_0^{\tilde{}} \frac{E_0^2}{8\pi}\,dx = S\int_0^R \frac{E_0^2}{8\pi}\,dx,$$

wo R der Radius der Wirkung im Vakuum ist. Im Gase mit Dielektrizitätskonstante ε gilt:

$$U_2 = S\int_0^{\tilde{}} \frac{\varepsilon E^2}{8\pi}\,dx = S\int_0^{\tilde{}} \frac{E_0^2}{\varepsilon 8\pi}\,dx = S\int_0^{r_0} \frac{E_0^2}{\varepsilon 8\pi}\,dx.$$

Die bei Adsorption von 1 Mol Gas ausgeschiedene Wärme ist:

$$Q = U_1 - U_2 = S_0\int_0^{\tilde{}} \frac{E_0^2}{8\pi}\,\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon}\,dx = S_0\int_0^{r_0} \frac{E_0^2}{8\pi}\,\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon}\,dx,$$

wobei S_0 die Oberfläche bei der Adsorption von 1 Mol Gas, r_0 die Dicke der Schicht, E_0 die Intensität des Adsorptionsfeldes im Vakuum ist. Ferner ist $S_0 = \frac{S}{A}$, wo S die der Adsorption von A Mol Gas entsprechende Oberfläche bedeutet.

a) Homogene Adsorptionsschicht. Wenn auf Grund des Lorentz-Lorenzschen Gesetzes $\frac{\varepsilon_0 - 1}{3}\,\frac{N}{N_L}$ im Vergleich zu 1 klein ist, so ist (s. § 2):

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} = \frac{n}{N_0}\,\frac{(\varepsilon_0 - 1)}{\varepsilon},$$

wo N_0 die Anzahl Mol in 1 cm³ bei 0° und 76 cm, n die Anzahl Mol Gas in 1 cm³ in der Schicht bei gegebener Temperatur T und Druck p, ε_0

und ε die Werte der Dielektrizitätskonstante für N bzw. n bezeichnen. Dann ist

$$Q = S_0 \int_0^{\tilde{}} \frac{\overline{E_0^2}}{8\pi} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} dx = \frac{\overline{E_0^2}}{8\pi} S_0 \int_0^{\tilde{}} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} dx$$

$$= \frac{\overline{E_0^2}}{8\pi} S_0 \int_0^{\tilde{}} \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon N_0} n\, dx = \frac{\overline{E_0^2}}{8\pi} \cdot \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon N_0} \cdot S_0 \int_0^{\tilde{}} n\, dx.$$

Da $S_0 \int_0^{\tilde{}} n\, dx =$ 1 Mol Gas ist, so ist

$$Q = \frac{\overline{E_0^2}}{8\pi} \cdot \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon N_0} \tag{8}$$

oder, da für die Mehrzahl der Gase $\varepsilon \sim 1$ ist, so ist

$$Q = \frac{\overline{E_0}}{8\pi} \cdot \frac{\varepsilon_0 - 1}{N_0}, \tag{8'}$$

wobei $\frac{\overline{E_0^2}}{8\pi}$ aus dem Verhältnis

$$\int_0^{\tilde{}} \frac{E_0^2}{8\pi} n\, dx = \frac{\overline{E_0^2}}{8\pi} \int_0^{\tilde{}} n\, dx = \frac{\overline{E_0^2}}{8\pi} n_{\text{const}} \cdot r_0'$$

bestimmt wird, d. h. $\frac{\overline{E_0^2}}{8\pi}$ kommt dem Werte $\frac{E_0^2}{8\pi}$ auf der Oberfläche des Adsorbens selbst nahe, und um so näher, je dünner die Adsorptionsschicht ist.

Aus (8) erhalten wir:

$$\frac{\overline{E_0^2}}{8\pi} = \frac{Q N_0 \varepsilon}{\varepsilon_0 - 1}, \tag{9}$$

oder wenn $\varepsilon \sim 1$ ist, so ist

$$\frac{\overline{E_0^2}}{8\pi} = \frac{Q N_0}{\varepsilon_0 - 1}. \tag{9'}$$

Es ist also leicht ersichtlich, daß $\frac{\overline{E_0^2}}{8\pi} = \frac{Q N_0 \varepsilon}{\varepsilon_0 - 1}$ nicht konstant ist, sondern von der Dicke der Schicht abhängt: je dünner die Schicht ist, d. h. je stärker das Gas adsorbiert wird, desto größer ist $\frac{\overline{E_0^2}}{8\pi}$. Wie jedoch die Tabelle 13 zeigt, sind diese Veränderungen für die untersuchten Fälle unbedeutend.

Um den Wert für die Energie der Oberflächenschicht

$$U_1 = S_0 \int_0^{\tilde{}} \frac{E_0^2}{8\pi} dx$$

zu ermitteln, bedienen wir uns folgender Umwandlungen im Ausdruck für Q:

$$\left.\begin{aligned} Q &= S_0 \int_0^{\tilde{}} \frac{E_0^2}{8\pi} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} dx = S_0 \int_0^{\tilde{}} \frac{E_0^2}{8\pi} \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon N_0} n\, dx \\ &= S_0 \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon N_0} \int_0^{\tilde{}} \frac{E_0^2}{8\pi} n\, dx. \end{aligned}\right\} \quad (\alpha)$$

Da die Schicht homogen ist, so ist $n = \text{const} = n_{\text{const}}$, und wir können daher schreiben:

$$\begin{aligned} Q &= S_0 \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon N_0} \cdot n_{\text{const}} \cdot \int_0^{\tilde{}} \frac{E_0^2}{8\pi} dx \\ &= \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon N_0} \cdot \frac{1}{r_0'} \cdot \int_0^{\tilde{}} \frac{E_0}{8\pi} dx, \end{aligned}$$

da $S_0 n_{\text{const}} \cdot r_0' = 1$ Mol Gas ist.

Hieraus folgt:

$$\frac{U_1}{S_0} = \frac{Q \cdot N_0 \varepsilon}{(\varepsilon_0 - 1)} \cdot r_0' \quad (10)$$

oder, wenn $\varepsilon \sim 1$ ist:

$$\frac{U_1}{S_0} = \frac{Q N_0}{\varepsilon_0 - 1} \cdot r_0'. \quad (10')$$

Diese Formel gilt lediglich für eine homogene Schicht und kann darum nur bei stark adsorbierbaren Gasen und niedrigen Temperaturen (r_0' klein) angewandt werden. Es muß, wie das auch aus der Formel (α) ersichtlich ist, bemerkt werden, daß Q nur in erster Annäherung ($\varepsilon_0 - 1$) proportional ist, da das Verhältnis $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon}$ zu ($\varepsilon_0 - 1$) für verschiedene Gase nicht konstant ist. Daher nimmt in der Formel (10) $\left(\frac{Q\varepsilon}{\varepsilon_0 - 1}\right)$ mit ($\varepsilon_0 - 1$) zu, r_0' dagegen ab, folglich bleibt, wie das auch sein muß, $\frac{U_1}{S_0}$ konstant, da die Oberflächendichte der Energie des Adsorbens im Vakuum selbstverständlich nicht von der Natur des adsorbierten Gases abhängen kann. Die Größe $\frac{U_1}{S_0}$ stellt die Oberflächendichte der Energie der Oberflächenschicht des Adsorbens im Vakuum dar, die wir als Maß

seines Adsorptionsvermögens annehmen. Wir bezeichnen sie mit „Adsorptionsaktivität".

b) Heterogene Adsorptionsschicht. Für diesen Fall ist:

$$Q = S_0 \int_0^{\tilde{}} \frac{\bar{E}_0^2}{8\pi} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \, dx = S_0 \frac{\bar{E}_0^2}{8\pi} \int_0^{\tilde{}} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \, dx$$

$$= S_0 \frac{\bar{E}_0^2}{8\pi} \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon N_0} \int_0^{\tilde{}} n \, dx = \frac{\bar{E}_0^2}{8\pi} \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon N_0}.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{\bar{E}_0^2}{8\pi} = \frac{Q \cdot N_0 \varepsilon}{\varepsilon_0 - 1}, \tag{11}$$

oder wenn $\varepsilon \sim 1$ ist, so ist

$$\frac{\bar{E}_0^2}{8\pi} = \frac{Q N_0}{\varepsilon_0 - 1}. \tag{11'}$$

Auch hier wird $\frac{\bar{E}_0^2}{8\pi}$ aus dem Verhältnis

$$\int_0^{\tilde{}} \frac{E_0^2}{8\pi} n \, dx = \frac{\bar{E}_0^2}{8\pi} \cdot \int_0^{\tilde{}} n \, dx$$

bestimmt, und da hier die Dicke der Schicht ceteris paribus größer als die Dicke in einer homogenen Schicht ist, so unterscheidet sich hier $\frac{\bar{E}_0^2}{8\pi}$ mehr vom Werte $\frac{E_0^2}{8\pi}$ auf der Oberfläche des Adsorbens selbst. $\frac{\bar{E}_0^2}{8\pi}$ ist kleiner als dieser Oberflächenwert $\frac{E_0^2}{8\pi}$.

Den Ausdruck für die Energie der Oberflächenschicht

$$U_1 = S_0 \int_0^{\tilde{}} \frac{E_0^2}{8\pi} \, dx$$

erhalten wir wie folgt:

$$Q = S_0 \int_0^{\tilde{}} \frac{E_0^2}{8\pi} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \, dx = S_0 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon N_0} \int_0^{\tilde{}} \frac{E_0^2}{8\pi} n \, dR.$$

Oder umgeformt:

$$\int_0^{\tilde{}} \frac{E_0^2}{8\pi} n \, dx = \bar{n}_1 \int_0^{\tilde{}} \frac{E_0^2}{8\pi} \, dx.$$

$\frac{A}{S_1 r_0}$ bei Adsorption von A Mol Gas oder $\frac{1}{S_0 r_0}$ bei Adsorption von 1 Mol Gas ist nichts anderes, als die mittlere Dichte des Gases $\bar{n}_m$ im Adsorptionsvolumen $S_0 r_0$.

In erster Annäherung kann man $\bar{n}_1 = n_m$ (genau $\bar{n}_1 > n_m$) setzen. Dann ist:

$$Q = \frac{1}{r_0} \cdot \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon N_0} \int_0^{\tilde{r}} \frac{\bar{E}_0^2}{8\pi} \, dR,$$

woraus:

$$\frac{U_1}{S_0} = \int_0^{\tilde{r}} \frac{\bar{E}_0^2}{8\pi} \, dx = \frac{Q \cdot N_0 \varepsilon}{\varepsilon_0 - 1} \cdot r_0 = \frac{Q \cdot N_0 \varepsilon}{\varepsilon_0 - 1} \cdot \frac{1}{S_0 \cdot n_m} \tag{12}$$

folgt. Da $n_m < n_1$ ist, so ergibt der für $\frac{U_1}{S_0}$ erhaltene Ausdruck ein Maximum, das infolge der unvollständigen Genauigkeit der Umwandlungen noch dazu grob und unbestimmt ist. Wir geben Tabellen der Werte $\frac{\bar{E}_0^2}{8\pi}$ für eine homogene Schicht (auf Glimmer) und für eine heterogene (auf Kohle). [Tabellen 13 und 14.][1])

Tabelle 13.

$\frac{\bar{E}_0^2}{8\pi} = \frac{Q \cdot N_0}{\varepsilon_0 - 1}$ für die homogene Schicht. — Adsorption auf Glimmer bei niedrigen Temperaturen.

Gas	$\frac{\bar{E}_0^2}{8\pi}$
Ar	110 cal
N_2	165
CO	172
CH_4	131
Mittleres	145 cal

$= 0{,}6 \cdot 10^{10} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$

Tabelle 14.

$\frac{\bar{E}_0^2}{8\pi} = \frac{Q N_0}{\varepsilon_0 - 1}$ für die heterogene Schicht. — Adsorption auf Kohle bei hohen Temperaturen.

Gas	$\frac{\bar{E}_0^2}{8\pi}$
Ar	287 cal
N_2	294
CO	280
CH_4	236
CO_2	266
Mittleres	273 cal

$= 1{,}1 \cdot 10^{10} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$

Unter bezug auf die oben angeführten Daten für $\frac{\bar{E}_0^2}{8\pi}$ und mit Benutzung des Verhältnisses $\frac{U_1}{S_0} = \frac{\bar{E}_0^2}{8\pi} \cdot r_0$ erhalten wir bei der Adsorption von N_2 eine Oberflächenenergie $\frac{U_1}{S_0}$ für Glimmer gleich 1000 $\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$, bei Ad-

[1]) Die Q-Werte für Kohle wurden entweder experimentell erhalten oder nach der Formel $Q = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}$ berechnet (siehe Titoff und Homfray). Für Q bei Glimmer fehlen experimentelle Daten; sie wurden nach der Formel $Q = RT^2 \frac{\ln p_2/p_1}{T_2 - T_1}$ berechnet.

sorption von CO ebenso $\frac{U_1}{S_0} = 400 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$; der Mittelwert für Glimmer ist $\frac{U_1}{S_0} \sim 700 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$. Für Kohle erhalten wir bei Adsorption von H_2 $\frac{U_1}{S_0} = 1000 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$, bei Adsorption von N_2 dagegen $\frac{U_1}{S_0} = 800 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$; der Mittelwert für Kohle ist $\frac{U_1}{S_0} \sim 900 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$. Wie schon früher darauf hingewiesen worden ist, erscheint das letzte Resultat nur als eine grobe Annäherung.

c) Adsorptionsaktivität verschiedener Adsorbentien. Der von uns für die Energie der Oberflächenschicht ermittelte Ausdruck

$$\frac{U_1}{S_0} = \frac{Q N_0}{\varepsilon_0 - 1} \cdot r_0' \tag{10'}$$

liefert eine Methode zur Berechnung der adsorbierenden Oberfläche S eines Adsorbens, was, wenn sich S nicht unmittelbar experimentell messen läßt, von großer Bedeutung ist.

In der Tat wird für niedrige Temperaturen die Adsorptionskapazität A durch die Gleichung

$$A = S r_0 n_0 e^{\frac{Q}{RT}} \tag{2}$$

bestimmt.

Setzt man annähernd $\frac{U_1}{S_0} = \sigma_1$, so ergeben die Gleichungen (2) und (10'):

$$S = \frac{A}{\sigma_1} \frac{Q N_0}{\varepsilon_0 - 1} \frac{1}{n_0} e^{-\frac{Q}{RT}}. \tag{13}$$

Diese Formel gestattet die Fläche S eines Adsorbens zu bestimmen, wenn σ_1 bekannt ist. Wir berechnen S für 1 g Kohle. Die Oberflächenspannung σ_1 der Kohle ist von der Größenordnung $1000 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$. 1 g Kohle adsorbiert bei 0° C und bei einem Druck von 10 cm Hg nach den Angaben Titoffs 2,344 cm³ Stickstoff. Die Adsorptionswärme Q ist für Stickstoff $= 4270 \text{ cal} \frac{Q N_0}{\varepsilon_0 - 1} = 300 \text{ cal} = 1{,}3 \cdot 10^{10}$ erg. Folglich ist:

$$S = \frac{0{,}0073}{1000} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{10} = 10^5 \text{ cm}^2.$$

Die Größenordnung für S ist dieselbe wie die in § 3 erhaltene.

Ist $S = 10^5$ cm², so läßt sich die Menge des von 1 cm² Kohle adsorbierten Stickstoffs leicht ermitteln und mit der Menge des unter gleichen Bedingungen von 1 cm² eines anderen Adsorbens, z. B. Glimmer, adsorbierten

Stickstoffs vergleichen. 1 g Kohle adsorbiert bei 194° K und einem Druck $p = 70{,}5$ cm Hg 42,6 cm³ Stickstoff [1]).

Es adsorbiert also 1 cm³ der (adsorbierenden) Oberfläche von Kohle:

$$a_k = \frac{42{,}6}{10^5} = 42{,}6 \cdot 10^{-5}\,\text{cm}^3 \text{ Stickstoff.}$$

Nach den Angaben von Langmuir adsorbiert bei 155° K 1 cm² der Oberfläche von Glimmer:

$$a_{gl} = 20{,}5 \cdot 10^{-7}\,\text{cm}^3 \text{ Stickstoff.}$$

Der Unterschied im Adsorptionseffekt ist, wie aus Formel (12) ersichtlich, durch die größere Adsorptionswärme Q für Kohle bedingt.

Vergleicht man die Adsorption von H_2 durch Kohle (die Adsorptionswärme von H_2 durch Kohle ist gleich 2420) und die Adsorption von CH_4 oder CO_2 durch Glimmer (die Adsorptionswärme von CH_4 durch Glimmer ist im Durchschnitt etwa 2500 und die von CO_2 nähert sich derjenigen von CH_4), so ist:

$$a_k = 0{,}79 \cdot 10^{-5}\,\text{cm}^3 \quad H_2,$$
$$a_{gl} = 0{,}44 \cdot 10^{-5}\,\text{cm}^3 \quad CH_4,$$
$$a_{gl} = 1{,}1 \cdot 10^{-5}\,\text{cm}^3 \quad CO_2,$$

d. h. bei gleichen Adsorptionswärmen ist die Menge des auf 1 cm² Oberfläche verschiedener Adsorbentien adsorbierten Gases eine gleiche.

Dieses Resultat bestätigt, daß die Adsorption keine spezifische Erscheinung ist.

§ 6. *Adsorptionskapazität, Kraft des Adsorptionsfeldes und Dielektrizitätskonstante des adsorbierbaren Gases.* Da, wie in § 5 gezeigt, die Adsorptionswärme Q mit der dielektrischen Konstante ε zusammenhängt, so läßt sich unter Benutzung des Zusammenhangs der Adsorptionskapazität A mit Q die Abhängigkeit A von ε ermitteln. Der größeren Anschaulichkeit halber finden wir jedoch diese Abhängigkeit, indem wir von der Vorstellung ausgehen, daß das neutrale Molekül des adsorbierbaren Gases im elektrischen Felde des Adsorbens polarisiert wird, und daß *es in ihm in erster Annäherung als elektrischer Dipol betrachtet werden kann.* Dann ist die auf ein Molekül seitens des Adsorbens wirkende Anziehungskraft F:

$$F = \frac{e_1 \cdot \eta'}{r^\nu} - \frac{e_1 \cdot \eta'}{(r+d)^\nu} = \frac{e_1 \cdot \nu \cdot \tau}{r^{\nu+1}},$$

wo $\frac{e_1}{r^\nu} = F_0$ die Intensität des elektrischen Feldes des Adsorbens im Vakuum ist, r den Abstand von der Oberfläche des Adsorbens, d den

[1]) In allen Fällen sind die Gasvolumina auf die normalen Bedingungen (0° C und 76 cm Hg) reduziert.

Abstand der $+\eta'$- und $-\eta'$-Ladungen im Dipol, $\tau = \eta' . d$ das elektrische Moment des Dipols bezeichnen. Da

$$\tau = \frac{E_0}{4\pi N} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon},$$

so ist:

$$F = \frac{e_1 . \nu . E_0}{r^{\nu+1} . 4\pi N} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon},$$

wo N die Anzahl der Moleküle in 1 cm³ der Adsorptionsschicht ist. Wenn f die auf 1 Mol Gas wirkende Kraft bezeichnet, so ist:

$$f = F . N_A = \frac{\nu . E_0^2}{\varepsilon . r . 4\pi} (\varepsilon_0 - 1) \frac{N_A}{N_L},$$

da angenähert $\varepsilon - 1 = (\varepsilon_0 - 1) \frac{N}{N_L}$ ist, wo N_L die Loschmidtsche Zahl und N_A die Avogadrosche Konstante bedeuten.

In erster Annäherung kann man die Kraft f in einer homogenen Schicht von geringer Dicke r_0 als konstant und dem Werte der Kraft an der Grenzfläche der Adsorptionsschicht gleich annehmen.

Dann ist

$$f = \frac{\nu}{\varepsilon} \frac{E_0^2}{r_0 4\pi} (\varepsilon_0 - 1) \frac{N_A}{N_L}.$$

Mit diesem Ausdruck ist die von uns in § 5 gegebene Abhängigkeit Q von ε leicht zu ermitteln. In der Tat ist unter diesen Bedingungen die Adsorptionswärme Q:

$$Q = \frac{S \int_0^{r_0} f . x . \bar{n} \, dx}{S \int_0^{r_0} \bar{n} \, dx} = \frac{1}{2} f . r_0.$$

Setzen wir für f seinen Wert ein, so erhalten wir:

$$Q = \frac{\nu}{\varepsilon} \frac{E_0^2}{8\pi} \frac{(\varepsilon_0 - 1)}{N_0},$$

wo $N_0 = \frac{N_L}{N_A}$ die Anzahl Mol Gas in 1 cm³ bei 0° C und 76 cm Hg ist.

$\frac{Q . \varepsilon}{\varepsilon_0 - 1}$ ist also für alle Gase konstant.

Die experimentellen Daten bestätigen, wie das schon früher von uns[1]) nachgewiesen worden ist, diese Proportionalität zwischen Q und $\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon}$. Es erübrigt sich nur hinzuzufügen, daß für NH_3 $Q = 8251$ cal

[1]) Iliin und Tarassoff, l. c.

und $\varepsilon_0 = 1{,}00718$ bei 20° C und 76 cm Hg ist. Darum ist für NH_3 $\frac{Q}{\varepsilon_0 - 1} = \frac{8251}{0{,}00718} = 1{,}15 \cdot 10^5$, während für andere Gase im Durchschnitt $\frac{Q}{\varepsilon_0 - 1} = \frac{6560}{0{,}001} = 65{,}6 \cdot 10^5$ ist. Wäre ε für Gas stets nahe 1, so müßten $\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon} = \varepsilon_0 - 1$ und $\frac{Q \cdot \varepsilon}{\varepsilon_0 - 1} = \frac{Q}{\varepsilon_0 - 1}$ konstant sein, wie das auch für alle in der zitierten Arbeit angeführten Gase sogar in der Nähe der Verflüssigung der Fall ist. für NH_3 ist jedoch $\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon} \neq \varepsilon_0 - 1$, weil für das verflüssigte NH_3 bei einem Dampfdruck sogar bei + 14° C $\varepsilon = 16{,}2$ ist, bei — 34°C jedoch $\varepsilon = 21$ bis 23 (vgl. Landolt-Börnsteinsche Tabellen). Für NH_3 ist also $\frac{Q \cdot \varepsilon}{\varepsilon_0 - 1} \neq \frac{Q}{\varepsilon_0 - 1}$ und infolge des gemeinsamen Gesetzes $\frac{Q \cdot \varepsilon}{\varepsilon_0 - 1} = 65{,}6 \cdot 10^5$ (wenn man annimmt, daß NH_3 keine Ausnahme macht) hat ε im adsorbierten NH_3 bei einer Temperatur von 0 bis 20° C und 10 bis 76 cm Hg den Wert $\frac{65{,}6}{11{,}5} = 5{,}7$, was durchaus möglich ist.

Unter Benutzung des Ausdrucks für f ist es ferner nicht schwer, auch die Adsorptionskapazität mit ε in Verbindung zu bringen. Für die Adsorptionsschicht ist nach § 3

$$A = S r_0 n_0 e^{\frac{U_0}{RT}},$$

wo $U_0 = \frac{1}{2} f r_0$ das Adsorptionspotential bedeutet. Hieraus folgt

$$A = S r_0 n_0 e^{\frac{\nu}{\varepsilon} \frac{E_0^2}{8\pi} \frac{\varepsilon_0 - 1}{N_0 RT}},$$

oder:

$$\ln A = a + b \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon}, \tag{14}$$

wo a und b Ausdrücke darstellen, die keine Dielektrizitätskonstante des Gases mehr enthalten.

Für eine heterogene Adsorptionsschicht haben wir nach § 3:

$$A = S r_0 n_0 \frac{RT}{f r_0} e^{\frac{f r_0}{RT}}.$$

Setzen wir für f seinen Wert ein, so erhalten wir:

$$A = S r_0 n_0 \frac{RT}{\left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right) \frac{E_0^2}{4\pi} \frac{\varepsilon_0 - 1}{N_0}} e^{\left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right) \frac{E_0^2}{4\pi} \frac{\varepsilon_0 - 1}{N_0 RT}}$$

oder

$$\ln\left\{A\frac{\varepsilon_0-1}{\varepsilon}\right\} = a + b\frac{\varepsilon_0-1}{\varepsilon}. \qquad (14')$$

Die lineare Abhängigkeit von $\ln\left\{A\frac{\varepsilon_0-1}{\varepsilon}\right\}$ von $\frac{\varepsilon_0-1}{\varepsilon}$ wird für Gase, wie das von mir früher nachgewiesen worden ist, durch experimentelle Angaben bestätigt. Auch hier muß hinzugefügt werden, daß für NH_3

$$\frac{\ln\{A(\varepsilon_0-1)\}-a}{\varepsilon_0-1} = \frac{1{,}42+2{,}93}{0{,}007\,18} = 606$$

ist, während für andere Gase sich im Durchschnitt

$$\frac{\ln\{A(\varepsilon_0-1)\}-a}{\varepsilon_0-1} = 2820$$

ergibt.

Wie schon bei Feststellung der Abhängigkeit zwischen Q und ε bemerkt, rührt das davon her, daß für alle von uns betrachteten Gase $\varepsilon \sim 1$, für NH_3 aber $\varepsilon \neq 1$ ist. Daher ist für die Gase: H_2, Ar, N_2, CO, CH_4, CO_2 und C_2H_4 die Konstante der Gleichung (14'):

$$b = \frac{\ln\left\{A\frac{\varepsilon_0-1}{\varepsilon}\right\}-a}{\frac{\varepsilon_0-1}{\varepsilon}} = \frac{\ln\{A(\varepsilon_0-1)\}-a}{\varepsilon_0-1} = 2820,$$

für NH_3 aber:

$$b = \frac{\ln\left\{A\frac{\varepsilon_0-1}{\varepsilon}\right\}-a}{\frac{\varepsilon_0-1}{\varepsilon}}, \text{ jedoch nicht gleich } \frac{\ln\{A(\varepsilon_0-1)\}-a}{\varepsilon_0-1}.$$

Nehmen wir aber für ε_{NH_3} den von uns oben erhaltenen Wert 5,7, so ist:

$$b = \frac{1{,}42-\ln 5{,}7+2{,}93}{0{,}007\,18\times\frac{1}{5{,}7}} = 2850,$$

d. h. die Formel (14') erstreckt sich auch auf NH_3 und erhält daher allgemeinen Charakter.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Akademiker Prof. Dr. P. Lasareff, Direktor des Moskauer Instituts für Physik und Biophysik, in dem sowohl meine als meiner Mitarbeiter Untersuchungen ausgeführt werden, hier meinen tiefsten Dank für das rege Interesse auszudrücken, das er meiner Arbeit entgegenbrachte.

Moskau, Moskauer Institut für Physik und Biophysik, 3 Miusskaja 3.

Über ein Gleichgewichtsprinzip von G. N. Lewis.

Von M. Leontowicz in Moskau.

(Eingegangen am 22. Juni 1925.)

Es wird das Lewissche Gleichgewichtsprinzip in seinem Zusammenhange mit der statistischen Mechanik (allgemeinen Thermodynamik) und mit dem Gesetz der schwarzen Strahlung, mathematisch untersucht.

Vor kurzem ist eine Arbeit von G. N. Lewis erschienen[1]), in der der Verfasser einen Satz des völligen Gleichgewichts der molekularen Prozesse aufstellt. Dieser Satz lautet:

Für jeden elementaren Prozeß gibt es einen inversen Prozeß, und in dem Gleichgewichtszustand ist die mittlere Geschwindigkeit eines jeden Prozesses gleich derjenigen des inversen Prozesses.

Im folgenden wird dieses Prinzip mathematisch ausgedrückt und seine Gültigkeitsgrenze untersucht. Sein Zusammenhang mit der Einsteinschen Ableitung des Planckschen Gesetzes der schwarzen Strahlung wird analysiert.

Wir betrachten ein System, das aus Molekeln verschiedener Arten besteht, d. h. aus den Molekeln von verschiedenen Verbindungen, oder den Molekeln desselben Stoffes in verschiedenen Zuständen. Es sind verschiedene Verwandlungen der Molekeln möglich. Wir betrachten einen beliebigen elementaren Vorgang:

$$\mu_1(1) + \mu_2(2) + \mu_3(3) + \cdots \rightleftarrows \nu_1(1) + \nu_2(2) + \nu_3(3) + \cdots$$

Hier bedeutet μ_i oder ν_i die Zahl der Molekeln der Art i, die an der Reaktion teilnimmt. Die Geschwindigkeit dieses Vorganges (von links nach rechts) sei $v_{\mu\nu}$, sie ist eine Funktion von $n_1, n_2, n_3 \ldots$, wo n_i die gesamte Zahl der Molekeln des entsprechenden Typus ist. Im Falle, daß die Vorgänge nach dem Massenwirkungsgesetz verlaufen, ist: $v_{\mu\nu} = a_{\mu\nu} n_1^{\mu_1} n_2^{\mu_2} n_3^{\mu_3} \ldots$ Im Resultat aller möglichen Elementarprozesse wird die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\dot{n}_i = \tfrac{1}{2} \sum_{\mu\nu} (v_{\mu\nu} - v_{\nu\mu})(\nu_i - \mu_i), \quad i = 1, 2, 3 \ldots \tag{1}$$

Die Summe wird über alle $\mu_1 \mu_2 \mu_3 \ldots \nu_1 \nu_2 \nu_3 \ldots$ erstreckt. Die Unmöglichkeit irgend eines Vorganges entspricht der Bedingung, daß die in Frage kommende Geschwindigkeit $v_{\mu\nu} = 0$ ist.

---

[1]) Proc. Nat. Acad. Amer., März 1925.

Die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen sind

$$\dot{n}_i = 0, \qquad i = 1, 2, 3 \ldots \tag{2}$$

Das Lewissche Prinzip fordert nun, daß im Falle des Gleichgewichts nicht nur die Bedingungen (2) erfüllt werden, sondern auch die Geschwindigkeit jedes elementaren direkten Vorganges gleich der Geschwindigkeit seines inversen Vorganges sei, d. h.

$$v_{\mu\nu} = v_{\nu\mu} \quad \text{(für alle elementaren Vorgänge)}. \tag{3}$$

Die Anzahl der Gleichungen (3) kann größer als die Anzahl der Unbekannten ($n_1 n_2 n_3 \ldots$) sein. Im allgemeinen können sie infolgedessen keine gemeinsame Lösung haben. Das Lewissche Prinzip fordert also, daß die Gleichungen der Kinetik (die $v_{\mu\nu}$) für reelle Prozesse so beschaffen seien, daß die Gleichungen (3) eine gemeinsame Lösung haben. Das Prinzip drückt also eine spezielle Eigenschaft der kinetischen Vorgänge aus und bezieht sich folglich nicht nur auf das Gleichgewicht selbst.

Jetzt wollen wir zeigen, daß bei bestimmten Bedingungen das Lewissche Prinzip als eine direkte Folgerung der allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen (2) betrachtet werden kann. Wir benutzen die Methode, welche von L. Boltzmann zur Lösung ähnlicher Fragen angewandt wurde (H-Theorem).

Wir betrachten

$$F = \sum_i \dot{n}_i \lg f_i.$$

Hier sind alle f_i positive Funktionen von $n_1 n_2 n_3 \ldots$ Sie charakterisieren die Molekelarten, aber nicht ihre Verwandlungen. Nach (1) ist

$$F = \tfrac{1}{2} \sum_{\mu\nu i} (v_{\mu\nu} - v_{\nu\mu})(\nu_i - \mu_i) \lg f_i.$$

Wir wollen jetzt den Größen $v_{\mu\nu}$, $v_{\nu\mu}$ solche Werte zuerteilen, daß man die Funktionen $f_1 f_2 f_3 \ldots$ derart wählen kann, daß

$$\frac{v_{\nu\mu}}{v_{\mu\nu}} = f_1^{\nu_1 - \mu_1} f_2^{\nu_2 - \mu_2} f_3^{\nu_3 - \mu_3} \ldots \tag{4}$$

ist.

(In den Fällen, in welchen die Vorgänge nach dem Massenwirkungsgesetz verlaufen, erhält diese Beziehung die Form

$$\frac{a_{\nu\mu}}{a_{\mu\nu}} = g_1^{\mu_1 - \nu_1} g_2^{\mu_2 - \nu_2} g_3^{\mu_3 - \nu_3} \ldots, \tag{4'}$$

wobei alle g_i positive, von den Zahlen n_1, n_2, $n_3 \ldots$ unabhängige Größen sind.)

Dann erhält F folgende Form:

$$F = \tfrac{1}{2} \sum_{\mu\nu} v_{\mu\nu} (1 - f_1^{\nu_1 - \mu_1} f_2^{\nu_2 - \mu_2} f_3^{\nu_3 - \mu_3} \ldots) \lg f_1^{\nu_1 - \mu_1} f_2^{\nu_2 - \mu_2} f_3^{\nu_3 - \mu_3} \ldots).$$

Da alle $v_{\mu\nu}$ positiv sind, so ist leicht einzusehen, daß keines der Glieder dieser Summe positiv sein kann. Daher ist auch $F \leqq 0$. Wenn alle $\dot{n}_i = 0$ sind, so ist auch $F = 0$ und daher

$$f_1^{\nu_1 - \mu_1} f_2^{\nu_2 - \mu_2} f_3^{\nu_3 - \mu_3} \ldots = 1. \tag{5}$$

Das sind die Gleichgewichtsbedingungen. Indem man (5) in (4) einstellt, erhält man die Lewisschen Bedingungen (3). Im Falle des Massenwirkungsgesetzes haben die Gleichgewichtsbedingungen die Form

$$\left(\frac{n_1}{g_1}\right)^{\nu_1 - \mu_1} \left(\frac{n_2}{g_2}\right)^{\nu_2 - \mu_2} \left(\frac{n_3}{g_3}\right)^{\nu_3 - \mu_3} \ldots = 1. \tag{5'}$$

In allen Fällen ist die Funktion F ein totaler Differentialquotient von einer anderen Funktion $H(n_1 n_2 n_3 \ldots)$ nach der Zeit

$$F = \dot{H}.$$

Bei allen der Beziehung (4) genügenden Prozessen kann diese H-Funktion nur abnehmen. In dem Falle, daß die Kinetik nach dem Massenwirkungsgesetz verläuft, ist sie

$$H = \sum_i n_i \left(\lg \frac{n_i}{g_i} - 1\right).$$

In vielen Fällen (z. B. in der kinetischen Gastheorie) sind alle $g_i = 1$.

Die Annahme, daß die Beziehung (4) bei chemischen Reaktionen erfüllt ist, steht im Einklang[1]); 1. mit den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen, welche, wie bekannt, für diesen Fall gerade die Form (s) haben[2]); 2. mit der Tatsache, daß die Katalysatoren das Gleichgewicht nicht stören können. Im Falle der chemischen Reaktionen sind $\lg f_i$ den chemischen Potentialen der entsprechenden Molekelarten gleich. Die H-Funktion ist einem der thermodynamischen Potentiale gleich (z. B. im Falle der isochron-isothermischen Reaktion ist H die freie Energie, dividiert durch RT.)

Aus der Beziehung (4) folgt weiter die Notwendigkeit von Zusammenstößen „zweiter Art" von Klein und Rosseland.

Die Einsteinsche Ableitung des Planckschen Gesetzes und das Lewissche Prinzip[3]). Das System besteht aus Molekeln,

[1]) Vgl. R. Wegscheider, ZS. f. phys. Chem. **39**, 273, 1902.

[2]) J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien, Leipzig 1892, S. 74 u. f.

[3]) G. N. Lewis erwähnt in seiner Abhandlung, daß vom Standpunkte seines Prinzips die Einsteinsche Ableitung unhaltbar ist.

welche sich in verschiedenen Quantenzuständen befinden (die Zahlen der Molekeln in diesen Zuständen sind $n_1, n_2, n_3 \ldots$; wir numerieren sie nach der wachsenden Energie), und aus der Strahlung verschiedener Schwingungszahlen, welche den Übergängen $(i \to k)$ von einem Quantenzustand in einen anderen entsprechen. Die Zahl der Quanten (ik) ist

$$N_{ik} = \frac{\varrho(\nu_{ik})\,d\nu}{h\nu_{ik}}.$$

$$\left.\begin{aligned} \dot{n}_i = &\sum_{k>i} [n_k(a_{ki} + b_{ki}N_{ik}) - n_i N_{ik} b_{ik}] \\ &- \sum_{j<i} [n_i(a_{ij} + b_{ij}N_{ji}) - n_j N_{ji} b_{ji}]. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

$$\dot{N}_{ik} = n_k(a_{ki} + b_{ki}N_{ik}) - n_i N_{ik} b_{ik}; \quad k > i. \tag{7}$$

Der Koeffizient a_{ki} ist der Geschwindigkeitskoeffizient de Reaktion (Ausstrahlung):

$$(k) \to (i) + (ik).$$

Mit (ik) bezeichnen wir ein Quant der Strahlung von der Schwingungszahl ν_{ik}. b_{ik} ist der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion (Absorption):

$$(i) + (ik) \to k.$$

b_{ki} derjenige der Reaktion (negative Absorption):

$$(k) + (ik) \to (i) + 2(ik).$$

Diese Koeffizienten sind nach Einstein durch folgende Gleichungen miteinander verknüpft:

$$b_{ik} g_i = b_{ki} g_k, \tag{8}$$

$$\frac{a_{ki}}{b_{ik}} = \frac{g_i \alpha_{ik}}{g_k}; \qquad \alpha_{ik} = \frac{8\pi\nu_{ik}^3 d\nu}{c^3} \tag{9}$$

g_i ist das statistische Gewicht vom i-ten Zustande. Es ist bekannt, daß obige Gleichungen unter anderem das Kirchhoffsche Gesetz ausdrücken. Die Gleichungen (9) zeigen, daß die Beziehung (4′) für den Prozeß

$$(k) \rightleftarrows (i) + (ik) \tag{10}$$

erfüllt ist. Aber für den Prozeß der „negativen Absorption“

$$(k) + (ik) \rightleftarrows (i) + 2(ik), \tag{11}$$

gibt es keinen inversen Prozeß, und daher hat das Lewissche Prinzip in der Form (3) keinen Platz, aber wie aus den allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen ($\dot{n}_i = 0$; $N_{ik} = 0$) folgt, kompensieren sich die Prozesse (10) und (11). Daraus folgt, wie bekannt, das Plancksche Gesetz.

H-Theorem für die Strahlung. Nehmen wir die Funktion $H = H_m + H_s$, wo

$$H_m = \sum_i n_i \left(\lg \frac{n_i}{g_i} - 1 \right),$$

$$H_s = \sum_{k>i,i} [N_{ik} \lg N_{ik} - (N_{ik} + \alpha_{ik}) \lg (\alpha_{ik} + N_{ik})].$$

(H_s ist gleich der Strahlungsentropie von Planck mit umgekehrten Zeichen.) Wegen (6), (7), (8) und (9) wird

$$\dot{H} = \sum_{k>i,i} \dot{N}_{ik} \lg \frac{N_{ik}}{N_{ik} + \alpha_{ik}} + \sum_i \dot{n}_i \lg \frac{n_i}{g_i}$$

$$= \sum_{k>i,i} n_k (N_{ik} + \alpha_{ik}) \dot{b}_{ki} \left[1 - \frac{N_{ik} n_i g_k}{(N_{ik} + \alpha_k) g_i n_k} \right] \lg \frac{N_{ik} n_i g_k}{(N_{ik} + \alpha_{ik}) g_i n_k}.$$

Daraus sehen wir, daß $\dot{H} \leqq 0$.

In der Einsteinschen Ableitung ist also die Beziehung (4') und das Lewissche Prinzip nicht erfüllt. Seine Erfüllung würde zum Wienschen anstatt zum Planckschen Gesetz führen. Wenn man die Assoziation der Quanten im Hohlraume annimmt (bei jedem Absorptions- bzw. Emissionsakt ist aber nur ein einziges Quant absorbiert bzw. emittiert, d. h. verlaufen diese Vorgänge nach dem Schema:

$$(i) + (ik)_r \rightleftarrows (k) + (ik)_{r-1}; \quad (k > i);$$

ohne diese Annahme müßten die Spektrallinien Untertöne ν/r haben), so ist es leicht zu zeigen, daß die Einsteinsche Ableitung beibehalten werden kann und das Lewissche Prinzip erfüllt wird.

Über die Lichtstrahlung im sphärischen Raum.

Von **H. Salinger** in Berlin.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 26. Juni 1925.)

Im absorptionslosen sphärischen Raum müssen beobachtbare negative Parallaxen auftreten.

Die bekannte Tatsache [1]), daß in einem sphärischen Raum außer den Sternen auch die Brennpunkte sichtbar sind, in denen sich die von den Sternen ausgehenden Lichtstrahlen wieder vereinigen, ist von Kornel Lanczos im 32. Band dieser Zeitschrift, S. 67, etwas eingehender ausgemalt worden. Dies gibt mir Veranlassung, auf eine einfache beobachtbare Folge dieser Erscheinung hinzuweisen, die bisher übersehen worden zu sein scheint, nämlich die Möglichkeit des Auftretens negativer Parallaxen.

Das von einem Stern ausgehende Licht vereinige sich (Fig. 1) in einem „Brennpunkt" F, der sich, in kosmischem Maße gemessen, in der Nähe der Erde E befinde. Das Strahlenbündel S_1 z. B. durchsetzt den

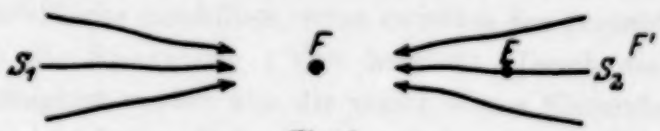


Fig. 1.

Brennpunkt, divergiert dann wieder und wird vom Beobachter auf der Erde wahrgenommen, der den Ort des Sternes daher nach F verlegt. Aber auch das in entgegengesetzter Richtung eintreffende Bündel S_2 ist auf der Erde wahrnehmbar. Denn F und E liegen, wie wir annehmen dürfen, so weit auseinander, daß das Bündel S_2 dem unbewaffneten Auge als parallel erscheint, so daß es in F', dem Gegenpunkt von F am scheinbaren Himmelsgewölbe, ebenfalls einen Stern zu sehen glaubt. Erst bei exakter Messung würde es sich zeigen, daß das Bündel S_2 nach der Erde zu nicht divergiert, sondern konvergiert, d. h., daß die Parallaxe von F' zwar dem Zahlenwert nach gleich der von F, aber negativ ist. Ist der Raum nur annähernd sphärisch, so wird, wenn man von der

[1]) Vgl. z. B. Weyl, Raum, Zeit, Materie, 4. Aufl., 1921, S. 253.

etwaigen Absorption im Weltenraum absieht, der Brennpunkt eines Sternes verwaschen aussehen, etwa wie ein Nebelfleck. Auch dann würde obige Folgerung noch gelten, aber wohl schwerer beobachtbar sein.

Der gleiche Schluß ist auch in dem Spezialfall der elliptischen Geometrie, wo Stern und Brennpunkt zusammenfallen, noch anwendbar. Positive und negative Parallaxen müßten gleich oft vorkommen.

Daß negative Parallaxen bisher nicht beobachtet worden sind, beweist natürlich noch nichts gegen die Annahme eines sphärischen Raumes; aber es dürfte gut sein, auf diese Folgerung einmal aufmerksam zu machen.

Berlin, im Juni 1925.

Zur Theorie der metallischen Leitung.

Von **Hans Cassel** in Berlin.

(Eingegangen am 27. Juni 1925.)

Als Grundlage für den Vergleich der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit der Metalle wird eine zweckmäßige Definition der korrespondierenden atomaren Stromstärke und des korrespondierenden atomaren Wärmeflusses in Vorschlag gebracht.

Vor kurzem hat Herr F. Simon[1]) die Forderung erhoben, als Maß für das atomare Leitungsvermögen der Metalle nicht das von Benedicks[2]) vorgeschlagene Produkt $\varkappa V$ ($\varkappa =$ spezifische Leitfähigkeit, $V =$ Atomvolumen) zugrunde zu legen, sondern einen Ausdruck, der das Verhalten der verschiedenen Elemente unter korrespondierenden Bedingungen charakterisiert. Die Reduzierung der Temperatur wurde mit Hilfe der Formel von Grüneisen[3]) vorgenommen, obwohl ihre theoretische Deutung noch aussteht. Die Berechtigung zu diesem Ansatz soll nicht bestritten werden, da wir die Einwendungen von Herrn Z. A. Epstein[4]) nicht anerkennen können. Dagegen scheint uns die von Simon gegebenen Definition der atomaren Leitfähigkeit durch das Produkt $\varkappa V^{1/3}$ der von ihm selbst aufgestellten Forderung nicht zu genügen.

Dieser Ausdruck findet nämlich seine physikalische Deutung als diejenige Stromstärke, welche einen Würfel von der Kantenlänge $V^{1/3}$ senkrecht zur Würfelfläche durchfließt, wenn zwischen den gegenüberliegenden Würfelflächen die Spannung 1 Volt herrscht. Durch die sogenannte atomare Leitfähigkeit werden also die verschiedenen Elemente unter ganz verschiedenen elektrischen Bedingungen miteinander verglichen.

Das Prinzip der übereinstimmenden Zustände verlangt aber, daß auch der elektrische Zustand der Metalle durch eine korrespondierende Feldstärke in ihrem Innern bestimmt wird. Man wird vorerst im reduzierten Zustand zwischen den gegenüberliegenden Seitenflächen des betrachteten Würfels die Potentialdifferenz $V^{1/3}$ anlegen.

Daher erscheint uns der Begriff der korrespondierenden atomaren Stromstärke $\varkappa V^{2/3}$ als geeignete Grundlage für die vergleichende Betrachtung der elektrischen Eigenschaften von Metallen.

---

[1]) F. Simon, ZS. f. phys. Chem. **109**, 136, 1924, und ZS. f. Phys. **27**, 157, 1924.

[2]) C. Benedicks, Jahrb. f. Rad. u. El. **13**, 351, 1916.

[3]) E. Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 186, 1913; **20**, 36, 1918; Phys. ZS. **19**, 382, 1918.

[4]) Z. A. Epstein, ZS. f. Phys. **32**, 620, 1925.

Die von Simon herausgefundenen Gesetzmäßigkeiten im periodischen System der Elemente bedürfen also der Revision. Folgende Tabelle enthält die korrespondierenden Stromstärken, die aus den „atomaren Leitfähigkeiten" Simons durch Multiplikation mit $V^{1/3}$ gewonnen sind.

Periodisches System der Elemente. Die Zahlenwerte bedeuten 10^5 Ampere.

Li 4,2	Be	B	C	N	O	F	
Na 34,4	Mg 11,1	Al 11,4	Si	P	S	Cl	
K 60,6	Ca 11,6	Sc	Ti	V	Cr 7,9	Mn	Fe 2,6
Cu 21,1	Zn 9,5	Ga	Ge	As	Se	Br	
Rb 61,3	Sr 11,7	Y	Zr	Nb	Mo 7,3	—	Ru
Ag 39,2	Cd 13,2	In 17,9	Sn 11,4	Sb 3,4	Te	J	
Cs 64,2	Ba			Ta	W 7,6	—	Os 5,2
Au 36,9	Hg 8,3	Tl 10,3	Pb 11,2	Bi 2,5			

Wir halten es für verfrüht, aus dieser Zusammenstellung Folgerungen über den Elektronenbau der Atome herzuleiten. Nur darauf sei hingewiesen, daß der Unterschied zwischen den Untergruppen der ersten Hauptgruppe deutlicher hervortritt als bei Simon. Durch Herrn K. Herrmann werde ich darauf aufmerksam gemacht, daß diese Verschiedenheit vielleicht auf die raumzentrierte bzw. flächenzentrierte Kristallstruktur der verschiedenen Untergruppen zurückzuführen ist.

Es erübrigt sich die Bemerkung, daß entsprechende Überlegungen bei der zweckmäßigen Wahl einer Definition für das thermische Leitvermögen der Elemente maßgebend sein müssen.

Inst. f. phys. Chem. u. Elektrochem. d. Techn. Hochschule Berlin, Juni 1925.

Zur Quantentheorie aperiodischer Vorgänge.

Von **M. Born** und **P. Jordan** in Göttingen.

(Eingegangen am 11. Juni 1925.)

Die Wirkung eines aperiodischen elektrischen Feldes auf ein mehrfach periodisches System wird nach der klassischen Störungstheorie berechnet und gezeigt, wie die so gewonnenen Formeln korrespondenzmäßig für die Quantenmechanik umzudeuten sind. Zum Schluß wird ein „Korrespondenzprinzip der Bewegung" aufgestellt.

Der einzige Weg, durch theoretische Überlegungen den unbekannten Quantengesetzen näher zu kommen, besteht in der Aufsuchung von Korrespondenzbeziehungen zwischen klassischer Theorie und Quantentheorie. Bisher hat man dabei nach Bohrs Vorgang immer periodische und mehrfach periodische Systeme ins Auge gefaßt. Dabei bleiben eine ganze Reihe wichtiger Erscheinungen unberücksichtigt, die auf dem aperiodischen Charakter der Bewegungen beruhen; es gehören hierher nicht nur die Stoßerscheinungen, sondern auch im Bereich der mit periodischen Schwingungen operierenden Optik alles, was mit Dämpfung, Lebensdauer usw. zu tun hat. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, die Frage nach der Existenz von Korrespondenzbeziehungen bei nichtperiodischen Vorgängen systematisch zu untersuchen. In dieser Abhandlung wollen wir einige Ergebnisse mittcilen, die die Wechselwirkung von Atomen mit Strahlen betreffen; manches davon ist bereits von anderen Autoren auf anderem Wege gefunden worden, doch legen wir im Hinblick auf weitere Anwendungen Wert darauf, daß unsere Ableitung nicht nur einfacher ist, sondern auf viel allgemeinern Voraussetzungen beruht.

1. Kapitel. Das klassische Ersatzmodell.

§ 1. Wirkung eines konstanten Feldes. Wir betrachten als klassisches Modell eines Atoms ein mehrfach periodisches, nicht entartetes System. Die Winkel- und Wirkungsvariabeln seien w_k^0, J_k^0; die Energiefunktion H_0 hängt nur von den J_k^0 ab, und zwischen den Frequenzen

$$\nu_k^0 = \frac{\partial H_0}{\partial J_k^0} \tag{1}$$

besteht keine ganzzahlige lineare Abhängigkeit identisch in den J_k^0. Das elektrische Moment sei durch eine Fouriersche Reihe der Winkelvariabeln dargestellt[1]):

$$\mathfrak{p}^0 = \sum_\tau \mathfrak{A}_\tau(J^0)\, e^{2\pi i w^0 \tau}. \tag{2}$$

[1]) Wir schreiben $w^0\tau = \sum_k w_k^0 \tau_k$ oft ohne Klammer, wie ein skalares Produkt der Vektorrechnung.

Wir nehmen nun zunächst an, daß ein konstantes Feld $\mathfrak{E}$ auf das Atom wirke, und berechnen nach den bekannten Methoden der Störungsrechnung seinen Einfluß auf die Bewegung[1]).

Wir suchen eine Wirkungsfunktion

$$S(w^0, J)$$

so zu bestimmen, daß die durch das Feld $\mathfrak{E}$ gestörte Energie[2])

$$H = H_0 + \lambda H_1, \qquad H_1 = \mathfrak{p}^0 \mathfrak{E} \tag{3}$$

vermöge der kanonischen Transformation

$$J_k^0 = \frac{\partial S}{\partial w_k^0}, \qquad w_k = \frac{\partial S}{\partial J_k} \tag{4}$$

in eine Funktion W der J allein übergeht.

Hierzu denken wir uns W in eine Potenzreihe nach λ entwickelt:

$$W = W_0 + \lambda W_1 + \lambda^2 W_2 + \cdots \tag{5}$$

und machen für S den entsprechenden Ansatz:

$$S = \sum_k w_k^0 J_k + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \cdots \tag{6}$$

Dann erhält man die Näherungsgleichungen:

$$H_0(J) = W_0(J),$$

$$\sum_k \nu_k \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} + H_1(w^0, J) = W_1(J), \qquad \nu_k = \frac{\partial H_0(J)}{\partial J_k},$$

$$\sum_k \nu_k \frac{\partial S_2}{\partial w_k^0} + \frac{1}{2} \sum_{kl} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_l} \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} \frac{\partial S_1}{\partial w_l^0} + \sum_k \frac{\partial H_1}{\partial J_k} \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} = W_2(J),$$

. . . . . .

Aus der zweiten Gleichung folgt:

$$S_1 = \frac{i}{2\pi} \sum_\tau{}' \frac{\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{E}}{\nu \tau} e^{2\pi i w^0 \tau},$$

wenn $W_1 = \overline{H_1} = \mathfrak{A}_0 \mathfrak{E}$ gesetzt wird; durch Fortsetzung des Verfahrens findet man die Konstanten $W_2, W_3, \ldots$ und die Funktionen $S_2, S_3, \ldots$ als Fouriersche Reihen der w_k^0. Für uns genügt die Angabe von W_2; dieses läßt sich mit Hilfe des Differentialoperators

$$\tau \frac{\partial}{\partial J} = \sum_k \tau_k \frac{\partial}{\partial J_k} \tag{7}$$

so schreiben[3]):

$$W_2 = -\sum_{\nu\tau > 0} \tau \frac{\partial}{\partial J} \frac{|\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{E}|^2}{\nu \tau}; \tag{8}$$

---

[1]) Siehe etwa M. Born, Vorles. über Atommechanik (Berlin 1925) § 41, S. 284.

[2]) Der Entwicklungsparameter wird am Schluß wieder gleich 1 gesetzt.

[3]) S. M. Born, ZS. f. Phys. **26**, 379, 1924.

dabei ist die Summe über die durch $\nu\tau > 0$ bestimmte Hälfte der Gitterpunkte im τ-Raume zu erstrecken, was wegen der vorausgesetzten Nichtentartung ($\nu\tau \neq 0$) möglich ist.

Während im ungestörten System die J_k^0 konstant sind, sind sie unter der Wirkung des Feldes Funktionen der Zeit und statt ihrer sind die J_k konstant. Im Felde ist also $H_0(J^0)$ zeitlich variabel, aber $H_0(J) = W_0(J)$ konstant. Wir berechnen nun den Mittelwert und das Quadratmittel der Differenz

$$H_0(J^0) - H(J);$$

dabei soll hier wie im folgenden stets gemittelt werden über die Phasen δ_k der Winkelvariabeln $w_k = \nu_k t + \delta_k$.

Aus der doppelten Darstellung der Gesamtenergie im Felde (Hamiltonschen Funktion)

$$H = H_0(J^0) + \lambda\, \mathfrak{p}^0(J^0, w^0)\mathfrak{E} = W_0(J) + \lambda W_1(J) + \lambda^2 W_2(J) + \cdots$$

folgt wegen $W_0(J) = H_0(J)$:

$$\begin{aligned} H_0(J^0) - H_0(J) &= \lambda(W_1(J) - \mathfrak{p}^0(J^0, w^0)\mathfrak{E}) + \lambda^2 W_2(J) + \cdots \\ &= \lambda(W_1(J) - \mathfrak{p}^0(J, w)\mathfrak{E}) + \lambda^2(W_2(J) - \mathfrak{p}^1(J, w)\mathfrak{E}) + \cdots; \end{aligned}$$

dabei ist die Entwicklung

$$\mathfrak{p}^0(J^0, w^0) = \mathfrak{p}^0(J, w) + \lambda\, \mathfrak{p}^1(J, w) + \cdots$$

mit

$$\mathfrak{p}^1 = \sum_k \left(\frac{\partial \mathfrak{p}^0}{\partial J_k^0} \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} - \frac{\partial \mathfrak{p}^0}{\partial w_k^0} \frac{\partial S_1}{\partial J_k} \right)$$

gebraucht (wobei w_k^0, J_k^0 durch w_k, J_k zu ersetzen sind). Durch Einsetzen von S_1 und Mittelung erhält man:

$$\overline{\mathfrak{p}^1} = -2 \sum_{\nu\tau > 0} \tau \frac{\partial}{\partial J} \frac{\mathfrak{A}_\tau(\mathfrak{A}_{-\tau}\mathfrak{E})}{\nu\tau}.$$

In Verbindung mit (8) und wegen $W_1(J) = \mathfrak{A}_0\mathfrak{E} = \overline{\mathfrak{p}^0\mathfrak{E}}$ ergibt sich also:

$$\overline{H_0(J^0) - H_0(J)} = \lambda^2 \sum_{\nu\tau > 0} \tau \frac{\partial}{\partial J} \frac{|\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{E}|^2}{\nu\tau}. \tag{9}$$

Noch einfacher erhält man aus (2) mit Rücksicht auf $W_1 = \mathfrak{A}_0\mathfrak{E}$ das Quadratmittel:

$$\overline{(H_0(J^0) - H_0(J))^2} = \lambda^2 2 \sum_{\nu\tau > 0} |\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{E}|^2. \tag{10}$$

Nun berechnen wir den Mittelwert der Differenz $J_k^0 - J_k$ selber. Nach (4) und (6) ist:

$$J_k^0 - J_k = \lambda \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} = -\lambda \sum_\tau{}' \frac{\tau_k \mathfrak{A}_\tau \mathfrak{E}}{\nu\tau} e^{2\pi i w^0 \tau};$$

hier ist noch w_k^0 durch w_k auszudrücken:

$$w_k = w_k^0 + \lambda \frac{\partial S_1}{\partial J_k} + \cdots,$$

also:

$$e^{2\pi i w^0 \tau} = e^{2\pi i w \tau}\left(1 - \lambda\, 2\pi i \tau \frac{\partial S_1}{\partial J} + \cdots\right).$$

$J_k^0 - J_k$ wird dann eine Doppelsumme über zwei Indizesreihen τ_k, σ_k; bei der Mittelung über die Phasen fallen alle Glieder fort außer denen, wo $\sigma_k + \tau_k = 0$ ist. Demnach wird:

$$\overline{J_k^0 - J_k} = \lambda^2 \sum_{\nu\tau > 0} \tau_k \tau \frac{\partial}{\partial J}\left(\frac{|\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{E}|}{\nu\tau}\right)^2. \tag{11}$$

In derselben Näherung erhält man noch einfacher:

$$\overline{(J_k^0 - J_k)(J_l^0 - J_l)} = \lambda^2\, 2 \sum_{\nu\tau > 0} \tau_k \tau_l \left(\frac{|\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{E}|}{\nu\tau}\right)^2. \tag{12}$$

Zwischen diesen Mittelwerten besteht die identische Beziehung:

$$\overline{J_k^0 - J_k} = \frac{1}{2} \sum_l \frac{\partial}{\partial J_l} \overline{(J_k^0 - J_k)(J_l^0 - J_l)}. \tag{13}$$

Ferner kann man die Energiemittelwerte (9) und (10) durch die Größen (11), (12) ausdrücken. Entwickelt man nämlich $H_0(J^0)$ in eine Potenzreihe nach den $J_k^0 - J_k$, so kommt:

$$H_0(J^0) - H_0(J) = \sum_k \nu_k (J_k^0 - J_k) + \tfrac{1}{2} \sum_{kl} \nu_{kl} (J_k^0 - J_k)(J_l^0 - J_l) + \cdots,$$

wo

$$\nu_{kl} = \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_l}. \tag{14}$$

Durch Mittelung folgt daraus:

$$\overline{H_0(J^0) - H_0(J)} = \sum_k \nu_k \overline{(J_k^0 - J_k)} + \tfrac{1}{2} \sum_{kl} \nu_{kl} \overline{(J_k^0 - J_k)(J_l^0 - J_l)} + \cdots, \tag{15}$$

und

$$\overline{(H_0(J^0) - H_0(J))^2} = \sum_{kl} \nu_k \nu_l \overline{(J_k^0 - J_k)(J_l^0 - J_l)}. \tag{16}$$

Diese Relationen sind in der Tat durch die Ausdrücke (9), (10), (11), (12) identisch erfüllt, wobei man nur zu beachten hat, daß

$$\sum_{kl} \nu_{kl} \tau_k \tau_l = \sum_k \tau_k \sum_l \tau_l \frac{\partial \nu_l}{\partial J_k} = \sum_k \tau_k \frac{\partial}{\partial J_k}(\nu\tau) = \tau \frac{\partial (\nu\tau)}{\partial J} \tag{17}$$

ist.

§ 2. Veränderliches Feld. Nunmehr nehmen wir an, daß ein zeitlich veränderliches Feld $\mathfrak{E}(t)$ auf das Atom während des Zeitintervalles $t_0 \leqq t \leqq t_1$ wirke. Führt man den Vektor

$$\mathfrak{e}(\omega) = \int_{t_0}^{t_1} \mathfrak{E}(t)\, e^{-2\pi i \omega t} dt \tag{1}$$

als Funktion einer Frequenz ω ein, so ist nach dem Fourierschen Lehrsatze die Funktion $\mathfrak{E}(t)$ in dem betrachteten Zeitabschnitte dargestellt durch das Integral

$$\mathfrak{E}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{e}(\omega)\, e^{2\pi i \omega t}\, d\omega \qquad \text{für } t_0 \leqq t \leqq t_1. \tag{2}$$

Zur Vermeidung von Konvergenzschwierigkeiten wollen wir die gegebene Feldfunktion $\mathfrak{E}(t)$ ersetzen durch $e^{2\pi\mu t}\mathfrak{E}(t)$, also die Funktion

$$\mathfrak{E}(t, \mu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{e}(\omega)\, e^{2\pi i \varpi t}\, d\omega, \qquad \varpi = \omega + i\mu \tag{2a}$$

einführen und dann in den Schlußergebnissen durch den Grenzübergang $\mu \to 0$ zur ursprünglichen Feldfunktion zurückkehren[1]).

Man kann auch in diesem Falle einer aperiodischen Störungsfunktion

$$H_1 = \mathfrak{p}^0 \mathfrak{E}(t, \mu) = \sum_\tau \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{A}_\tau \mathfrak{e}(\omega)\, e^{2\pi i (w^0 \tau + \varpi t)}\, d\omega \tag{3}$$

die im vorigen Paragraphen angewandte Methode durchführen; nur ist jetzt H_1 explizite von der Zeit t abhängig, daher hat man als transformierte Hamiltonsche Funktion die Größe

$$W = H + \frac{\partial S}{\partial t}. \tag{4}$$

Dann erhält man folgende Näherungsgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} W_0 &= H_0(J), \\ W_1 &= \sum_k \nu_k \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} + \frac{\partial S_1}{\partial t} + H_1(J, w^0), \\ W_2 &= \sum_k \nu_k \frac{\partial S_2}{\partial w_k^0} + \frac{\partial S_2}{\partial t} + \frac{1}{2} \sum_{kl} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_l} \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} \frac{\partial S_1}{\partial w_l^0} \\ &\qquad + \sum_k \frac{\partial H_1}{\partial J_k} \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0}, \\ &\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{4'}$$

Die zweite Gleichung wird gelöst durch den Ansatz:

$$S_1 = \frac{i}{2\pi} \sum_\tau \mathfrak{A}_\tau \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathfrak{e}(\omega)}{\nu\tau + \varpi}\, e^{2\pi i (w^0 \tau + \varpi t)}\, d\omega. \tag{5}$$

---

[1]) Gegen die hier benutzte Integrationsmethode mit Hilfe der Fourierschen Integraldarstellung lassen sich verschiedene Einwände erheben, z. B. der, daß sie für den Phasenmittelwert des Moments $\mathfrak{p}^1$ selber zu keinem für $\mu \to 0$ konvergenten Ausdruck führt. Es gibt aber ein anderes Lösungsverfahren, das von diesen Mängeln frei ist; es wird in einer anschließenden Mitteilung bekanntgegeben.

W_1 bestimmt man durch Mittelbildung über die w_k (d. h. über die Phasen δ_k, nicht über die Zeit), man findet

$$W_1 = \overline{H_1} - \mathfrak{A}_0 \mathfrak{E} = 0. \tag{6}$$

Durch Fortsetzung des Verfahrens lassen sich die W_2, W_3, ... und die S_2, S_3, ... finden; letztere werden periodische Funktionen der w_k^0.

Für die in unserer Arbeit erstrebte Genauigkeit genügt die Kenntnis von S_1.

§ 3. Die absorbierte Energie und ihre quadratische Schwankung. Durch das variable Feld kommt zu dem ursprünglichen elektrischen Moment des Atoms ein Zusatzglied:

$$\mathfrak{p} = \mathfrak{p}^0 + \lambda \mathfrak{p}^1; \tag{1}$$

für dieses hat man

$$\mathfrak{p}^1 = \sum_k \left(\frac{\partial \mathfrak{p}^0}{\partial J_k^0} \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} - \frac{\partial \mathfrak{p}^0}{\partial w_k^0} \frac{\partial S_1}{\partial J_k} \right), \tag{2}$$

wobei die J^0, w^0 durch die J, w zu ersetzen sind. Wir wollen den Mittelwert von $\mathfrak{p}^1$ über die Phasen δ der Winkelvariabeln berechnen; in der Doppelsumme über τ und σ, die man aus (2) durch Einsetzen von (5), § 2 erhält, bleibt daher nur das Glied $\tau + \sigma = 0$. So findet man

$$\overline{\mathfrak{p}^1} = -\sum_\tau \sum_k \tau_k \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial \mathfrak{A}_\tau}{\partial J_k} \cdot \frac{\mathfrak{e}(\omega) \mathfrak{A}_{-\tau}}{\nu\tau - \omega} + \mathfrak{A}_\tau \cdot \frac{\partial}{\partial J} \frac{\mathfrak{e}(\omega) \mathfrak{A}_{-\tau}}{\nu\tau - \omega} \right) e^{2\pi i \omega t} d\omega,$$

oder unter Benutzung des Operators (7) § 2:

$$\overline{\mathfrak{p}^1} = -\sum_\tau \tau \frac{\partial}{\partial J} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathfrak{A}_\tau (\mathfrak{A}_{-\tau} \mathfrak{e}(\omega))}{\nu\tau - \omega} e^{2\pi i \omega t} d\omega. \tag{3}$$

Nunmehr können wir die absorbierte Energie (immer gemittelt über die Phasen δ) berechnen; sie ist definiert durch die vom Felde geleistete Arbeit:

$$\overline{\Delta E^a} = \lambda \int_{t_0}^{t_1} \dot{\bar{\mathfrak{p}}} \mathfrak{E}(t) dt.$$

Hier fällt im Phasenmittel der Anteil von $\mathfrak{p}^0$ offenbar fort und es bleibt:

$$\left.\begin{aligned} \overline{\Delta E^a} &= \lambda^2 \int_{t_0}^{t_1} \dot{\bar{\mathfrak{p}}}^1 \mathfrak{E}(t) dt \\ &= -\lambda^2 2\pi i \sum_\tau \tau \frac{\partial}{\partial J} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{e}(-\omega))(\mathfrak{A}_{-\tau} \mathfrak{e}(\omega)) \cdot \omega}{\nu\tau - \omega} d\omega. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Diese Größe hängt von dem Parameter μ ab, der in $\varpi = \omega + i\mu$ vorkommt; wir gehen jetzt zur Grenze $\mu \to 0$ über. Wegen

$$(\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{e}(-\omega))(\mathfrak{A}_{-\tau}\mathfrak{e}(\omega)) = |\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{e}(-\omega)|^2 = |\mathfrak{A}_{-\tau}\mathfrak{e}(\omega)|^2 \qquad (5)$$

kann man schreiben:

$$\overline{\Delta E^a} = -\lambda^2 \pi i \sum_\tau \tau \frac{\partial}{\partial J} \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{e}(-\omega)|^2 \left\{ \frac{\omega + i\mu}{\nu\tau - \omega - i\mu} - \frac{\omega - i\mu}{\nu\tau + \omega + i\mu} \right\} d\omega$$

$$= \lambda^2 2\pi \sum_\tau \tau \frac{\partial}{\partial J} \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{e}(-\omega)|^2 \frac{\nu\tau \cdot \mu}{(\nu\tau - \mu)^2 + \mu^2} (1 + \mu \ldots)\, d\omega.$$

Nun ist für eine gerade Funktion $f(\omega)$:

$$\lim_{\mu \to 0} \mu \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(\omega)}{(a-\omega)^2 + \mu^2} d\omega = \lim_{\mu \to 0} \mu \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} \frac{f(a+z)\, dz}{z^2 + \mu^2} = \pi f(a). \qquad (6)$$

Daher erhält man für die absorbierte Energie:

$$\overline{\Delta E^a} = \lambda^2 4\pi^2 \sum_{\nu\tau > 0} \tau \frac{\partial}{\partial J} (\nu\tau |\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{e}(-\nu\tau)|^2). \qquad (7)$$

Dabei ist nur über den Halbraum $\nu\tau > 0$ im τ-Gitter summiert, was wegen der Voraussetzung $\nu\tau \neq 0$ erlaubt ist.

Als Maß für die Abweichungen von diesem Werte, die bei Systemen mit verschiedenen Phasen δ_k vorkommen, berechnen wir die quadratische Schwankung

$$\overline{(\Delta E^a)^2} = \lambda^2 \overline{\left(\int_{t_0}^{t_1} \dot{\mathfrak{p}}\, \mathfrak{E}(t)\, dt \right)^2}.$$

Bei Beschränkung auf Glieder 2. Ordnung in λ kann hier $\mathfrak{p}$ durch $\mathfrak{p}^0$ ersetzt werden; also kommt:

$$\overline{(\Delta E^a)^2} = \lambda^2 \overline{\left(\int_{t_0}^{t_1} \dot{\mathfrak{p}}^0\, \mathfrak{E}(t)\, dt \right)^2}$$

$$= -\lambda^2 \sum_\tau \int_{t_0}^{t_1} 2\pi i \nu\tau\, \mathfrak{A}_\tau e^{2\pi i \nu\tau t}\, \mathfrak{E}(t)\, dt \cdot \int_{t_0}^{t_1} 2\pi i \nu\tau\, \mathfrak{A}_{-\tau} e^{-2\pi i \nu\tau t}\, \mathfrak{E}(t)\, dt.$$

Mit Rücksicht auf (1) § 2 wird das:

$$\overline{(\Delta E^a)^2} = \lambda^2 8\pi^2 \sum_{\nu\tau > 0} (\nu\tau)^2 |\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{e}(-\nu\tau)|^2. \qquad (8)$$

Die Formeln (7) und (8) sind Verallgemeinerungen der Resultate, die Planck[1]) bei der Begründung seiner Strahlungstheorie gebraucht;

[1]) M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, 4. und 5. Auflage, Leipzig 1921, § 140 ff., S. 143.

er führt die Berechnung für spezielle Atommodelle (Resonator, Rotator) durch und beschränkt sich auf „weißes Licht", das er aus periodischen Feldern mit statistisch verteilten Phasen zusammensetzt. Letztere Voraussetzungen machen auch Niessen[1]) und van Vleck[2]), die die Formeln für allgemeinere, nicht entartete Systeme beweisen; sie geben ferner die Ausdrücke für die Änderungen der Wirkungsvariabeln und ihre quadratische Schwankung an, die wir unter viel allgemeineren Voraussetzungen im folgenden ableiten werden. Bei allen diesen Betrachtungen handelt es sich um stationäre, weiße Strahlung, bei der der zeitliche Ablauf keine Rolle spielt; es wird daher über die Phasen der Lichtschwingungen gemittelt. Demgegenüber legen wir besonderen Wert darauf, daß unsere Formeln für eine beliebige Feldänderung von endlicher Dauer gelten; hält man den Anfang des Zeitintervalls t_0 fest, so sind die berechneten Größen bestimmt definierte Funktionen der Endzeit t_1. Gemittelt ist dabei, wie schon mehrfach betont, nur über die Phasen der Atombewegungen, nicht über die der Lichtschwingungen. Gerade dieser Umstand wird uns in den Stand setzen, Korrespondenzbeziehungen für nicht stationäre, aperiodische Quantenprozesse aufzustellen.

§ 4. Die Änderung der Wirkungsvariabeln durch Absorption. Während der Einwirkung des Feldes $\mathfrak{E}(t)$ bleiben die J_k gemäß ihrer Definition konstant, aber die J_k^0 erfahren Änderungen. Ihre Variation beträgt

$$\Delta J_k^a = \int_{t_0}^{t_1} \dot{J}_k^0 \, dt = \lambda \int_{t_0}^{t_1} \frac{d}{dt} \frac{\partial S_1}{\partial w_k^0} \, dt + \cdots \tag{1}$$

Wir wollen den Mittelwert und seine quadratische Schwankung für diese Größe berechnen.

Man hat nach (5) § 2:

$$\Delta J_k^a = -\lambda \int_{t_0}^{t_1} \frac{d}{dt} \sum_\tau \tau_k \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathfrak{A}_\tau \, \mathfrak{e}(\omega)}{\nu\tau + \omega} \, e^{2\pi i (w^0 \tau + \omega t)} \, d\omega \, dt.$$

Hier ist noch, wie in § 1,

$$e^{2\pi i w^0 \tau} = e^{2\pi i w \tau} \left(1 - \lambda \, 2\pi i \tau \frac{\partial S_1}{\partial J} + \cdots\right)$$

---

[1]) K. F. Niessen, Ann. d. Phys. **75**, 743, 1924.

[2]) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **23**, 330, 1924; Journ. Opt. Soc. Amer. **9**, 27, 1924.

einzusetzen; das gibt:

$$\overline{\Delta J_k^a} = \lambda^2 \int_{t_0}^{t_1} \frac{d}{dt} \Big\{ \sum_\tau \tau_k \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{e}(\omega)}{\nu\tau + \overline{\omega}} e^{2\pi i(\nu\tau+\omega)t} d\omega \cdot \tau \frac{\partial}{\partial J} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathfrak{A}_{-\tau} \mathfrak{e}(\omega)}{-\nu\tau + \overline{\omega}} e^{\pi i(-\nu\tau+\omega)t} d\omega \Big\} dt.$$

Wir führen die Differentiation nach t aus und vertauschen im zweiten Summanden τ mit $-\tau$:

$$\overline{\Delta J_k^a} = \lambda^2 2\pi i \int_{t_0}^{t_1} \sum_\tau \tau_k \Big\{ \mathfrak{A}_\tau \mathfrak{E}(t) e^{2\pi i\nu\tau t} \cdot \tau \frac{\partial}{\partial J} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathfrak{A}_{-\tau} \mathfrak{e}(\omega)}{-\nu\tau + \overline{\omega}} e^{2\pi i(-\nu\tau+\omega)t} d\omega + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathfrak{A}_{-\tau} \mathfrak{e}(\omega)}{-\nu\tau + \overline{\omega}} e^{2\pi i(-\nu\tau+\omega)t} d\omega \cdot \tau \frac{\partial}{\partial J} (\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{E}(t) e^{2\pi i\nu\tau t}) \Big\}$$

$$= \lambda^2 2\pi i \sum_\tau \tau_k \tau \frac{\partial}{\partial J} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{|\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{e}(-\omega)|^2}{-\nu\tau + \overline{\omega}} d\omega.$$

Wegen $|\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{e}(-\omega)|^2 = |\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{e}(\omega)|^2$ gibt das:

$$\overline{\Delta J_k^a} = -\lambda^2 \pi i \sum_\tau \tau_k \tau \frac{\partial}{\partial J} \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{e}(-\omega)|^2 \left(\frac{1}{\nu\tau - \omega - i\mu} - \frac{1}{\nu\tau - \omega + i\mu} \right) d\omega$$

$$= \lambda^2 \cdot 2\pi \sum_\tau \tau_k \tau \frac{\partial}{\partial J} \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{e}(-\omega)|^2 \frac{\mu}{(\nu\tau - \omega)^2 + \mu^2} d\omega.$$

Gehen wir nun zur Grenze $\mu \to 0$ über, so bekommen wir mit Rücksicht auf die Hilfsformel (6) § 3:

$$\overline{\Delta J_k^a} = \lambda^2 4\pi^2 \sum_{\nu\tau > 0} \tau_k \tau \frac{\partial}{\partial J} |\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{e}(-\nu\tau)|^2. \tag{2}$$

Noch einfacher gestaltet sich die Berechnung der quadratischen Schwankung; man erhält aus (1):

$$\overline{\Delta J_k^a \Delta J_l^a} = -\lambda^2 \sum_\tau \tau_k \int_{t_0}^{t_1} \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{e}(\omega)}{\nu\tau + \overline{\omega}} e^{2\pi i(\nu\tau+\omega)t} d\omega\, dt \cdot \tau_l \int_{t_0}^{t_1} \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathfrak{A}_{-\tau} \mathfrak{e}(\omega)}{-\nu\tau + \overline{\omega}} e^{2\pi i(-\nu\tau+\omega)t} d\omega\, dt.$$

Nach Ausführung der Differentiation nach t kann man unmittelbar zur Grenze $\mu \to 0$ übergehen und findet:

$$\overline{\Delta J_k^0 \Delta J_l^a} = \lambda^2 4\pi^2 \sum_\tau \tau_k \tau_l \int_{t_0}^{t_1} \mathfrak{A}_\tau \mathfrak{E}(t) e^{2\pi i \nu\tau t} dt \int_{t_0}^{t_1} \mathfrak{A}_{-\tau} \mathfrak{E}(t) e^{-2\pi i \nu\tau t} dt.$$

Nach (1) § 2 endlich wird

$$\overline{\Delta J_k^a \Delta J_l^a} = \lambda^2 8\pi^2 \sum_{\nu\tau>0} \tau_k \tau_l |\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{e}(-\nu\tau)|^2. \tag{3}$$

Zwischen den Mittelwerten (2) und (3) besteht die Identität

$$\overline{\Delta J_k^a} = \frac{1}{2} \sum_l \frac{\partial}{\partial J_l} \overline{\Delta J_k^a \Delta J_l^a}, \tag{4}$$

die genau so lautet, wie die entsprechende Formel (13) § 1 für statische Felder. Sie ist für Resonatoren und Rotatoren im stationären Strahlungsfeld zuerst von Planck (l. c.) aufgestellt und von Niessen und van Vleck (l. c.) auf allgemeinere Systeme ausgedehnt worden.

Ferner gelten wie bei statischen Feldern [§ 1, (15), (16)] die Identitäten:

$$\overline{\Delta E^a} = \sum_k \nu_k \overline{\Delta J_k^a} + \tfrac{1}{2} \sum_{kl} \nu_{kl} \overline{\Delta J_k^a \Delta J_l^a} \tag{5}$$

und

$$\overline{(\Delta E^a)^2} = \sum_{kl} \nu_k \nu_l \overline{\Delta J_k^a \Delta J_l^a}, \tag{6}$$

die ebenso zu beweisen sind wie dort.

§ 5. Adiabatische Prozesse. Wir untersuchen nun das Verhalten unserer Mittelwerte bei unendlich langsamen, sogenannten „adiabatischen" Prozessen. Dazu wählen wir einen Vektor $\mathfrak{F}$ als Funktion eines Arguments s im Intervall $0 \leqq s \leqq 1$ beliebig bis auf folgende geringfügige Einschränkungen:

$$\mathfrak{F}(0) = 0, \tag{1}$$

$$|\mathfrak{F}'(s)| = \left|\frac{d\mathfrak{F}}{ds}\right| < a \text{ für } 0 \leqq s \leqq 1, \tag{2}$$

wo a eine feste, endliche Größe ist.

Nun betrachten wir ein elektrisches Feld im Zeitraum $t_0 = 0$ bis $t_1 = T$, das durch

$$\mathfrak{E}(t) = \mathfrak{F}\left(\frac{t}{T}\right), \quad 0 \leqq t \leqq T \tag{3}$$

definiert ist. Hierzu gehört nach (1) § 2 die Frequenzfunktion

$$\mathfrak{e}(\omega) = \int_0^T \mathfrak{F}\left(\frac{t}{T}\right) e^{-2\pi i \omega t} dt = T \int_0^1 \mathfrak{F}(s) e^{-2\pi i \omega T s} ds. \tag{4}$$

Durch partielle Integration folgt daraus mit Rücksicht auf (1):

$$\mathfrak{e}(\omega) = -\mathfrak{F}(1)\cdot\frac{e^{-2\pi i\omega T}}{2\pi i\omega} + \int_0^1 \mathfrak{F}'(s)\,\frac{e^{-2\pi i\omega Ts}}{2\pi i\omega}\,ds.$$

Ist nun $\bar{s}$ ein geeigneter Mittelwert zwischen 0 und 1, so gilt nach dem Mittelwertsatze:

$$\mathfrak{e}(\omega) = -\mathfrak{F}(1)\,\frac{e^{-2\pi i\omega T}}{2\pi i\omega} + \mathfrak{F}'(\bar{s})\,\frac{e^{-2\pi i\omega T}-1}{(2\pi\omega)^2 T}.$$

Hier ist nach (3)

$$\mathfrak{F}(1) = \mathfrak{E}(T) = \mathfrak{E}, \tag{5}$$

wobei wir den Endwert des Feldes jetzt kurz mit $\mathfrak{E}$ (ohne Index) bezeichnen wollen. Demnach erhalten wir

$$\mathfrak{e}(\omega) = -\mathfrak{E}\,\frac{e^{-2\pi i\omega T}}{2\pi i\omega} + \frac{\mathfrak{a}(T)}{T}, \tag{6}$$

wo $\mathfrak{a}$ ein Vektor ist, der für wachsendes T endlich bleibt, nämlich nach (2):

$$|\mathfrak{a}(T)| < \frac{a}{2\pi^2\omega^2}. \tag{7}$$

Mithin wird die für alle unsere Mittelwerte maßgebende Größe

$$|\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{e}(-\nu\tau)|^2 = \frac{|\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{E}|^2}{(2\pi\nu\tau)^2} + \frac{A(T)}{T}, \tag{8}$$

wo $A(T)$ im Limes $T\to\infty$ endlich bleibt.

Betrachten wir nun zunächst das Verhalten von $\overline{\Delta J_k^a}$ [(2), § 4] bei einer adiabatischen Einschaltung des Feldes, d. h. setzen wir den Wert (8) ein und lassen T gegen ∞ gehen; so finden wir:

$$\overline{\Delta J_k^a} = \lambda^2 \sum_{\nu\tau>0} \tau_k \tau \frac{\partial}{\partial J}\left(\frac{|\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{E}|}{\nu\tau}\right)^2. \tag{9}$$

Diese Größe verschwindet also nicht bei adiabatischen Prozessen; es wäre auch eine falsche Anwendung des Adiabatensatzes von Ehrenfest, dies zu erwarten. Denn ΔJ_k^a bedeutet die Änderung der ursprünglichen Wirkungsvariablen J_k^0 durch das Feld; der Wert, den sie am Ende des Zeitintervalls erreicht, ist aber nicht gleich dem Werte der Wirkungsvariablen, die das System bei konstant gehaltenem Felde $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}(T)$ hat. Der Adiabatensatz behauptet, daß diejenigen J_k bei unendlich langsamer Feldänderung konstant bleiben, die Wirkungsvariable des Systems bei Anwesenheit eines konstanten Feldes sind, das dem jeweiligen Momentanwert des langsam variablen Feldes gleich ist (also die Wirkungsvariabeln des durch „Starkeffekt“ abgeänderten Systems). In der Tat kann man

diesen Satz leicht aus unseren Formeln ablesen. Dazu haben wir in § 1 die Wirkung eines konstanten Feldes auf die J_k berechnet; vergleicht man nun die Formel (9) dieses Paragraphen mit der dort aufgestellten (11) § 1, so erkennt man, daß beide Ausdrücke tatsächlich gleich sind.

Für die spätere Anwendung auf die Quantentheorie wird es nun wichtig sein, den nicht-adiabatischen Anteil der Feldwirkung abzuspalten; um einen kurzen, anschaulichen Ausdruck zu haben, wollen wir ihn die „Schüttelwirkung" des Feldes nennen. Nur dieser Anteil kann Anlaß zu Quantensprüngen geben; auf ihn beziehen sich die Abänderungen, die an der klassischen Theorie anzubringen sind und so beschrieben werden können, daß die Schüttelwirkung einen nicht-mechanischen Zwang darstellt, der die Wahrscheinlichkeit von Quantensprüngen bestimmt.

Diese Schüttelwirkung wird offenbar gegeben durch die Differenz

$$4\pi^2 |\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{e}(-\nu\tau)|^2 - \left(\frac{|\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{E}|}{\nu\tau}\right)^2 = \Phi_\tau(J). \tag{10}$$

Diese Größe hängt also nicht nur von dem Momentanwert des Feldes, sondern von seinem Gesamtverlauf in dem Intervalle t_0, t_1 ab. Ist dieser aber gegeben und wird t_0 festgehalten, so ist $\Phi_\tau(J)$ eine Funktion der oberen Grenze t_1 allein, für die wir jetzt einfach t schreiben wollen. Damit ist auch die Größe

$$\varphi_\tau(J) = \frac{d}{dt}\Phi_\tau(J) \tag{11}$$

eindeutig bestimmt.

Nun kennen wir die Änderung von J_k durch die Schüttelwirkung im Zeitelement δt; es ist offenbar

$$\overline{\Delta J_k^a} - (\overline{\Delta J_k^a})_{\text{adiab.}} = \lambda^2 \sum_{\nu\tau>0} \tau_k \tau \frac{\partial}{\partial J}\Phi_\tau(J);$$

differenzieren wir dies nach der Zeit und setzen

$$\frac{d}{dt}\left(\overline{\Delta J_k^a} - (\overline{\Delta J_k^a})_{\text{adiab.}}\right) = \frac{\overline{\delta J_k^a}}{\delta t}, \tag{12}$$

so wird wegen (11) (mit $\lambda = 1$):

$$\overline{\delta J_k^a} = \sum_{\nu\tau>0} \tau_k \tau \frac{\partial}{\partial J}\varphi_\tau(J)\cdot\delta t. \tag{13}$$

Ebenso bilden wir nach (12) § 1:

$$\overline{\Delta J_k^a \Delta J_l^a} - (\overline{\Delta J_k^a \Delta J_l^a})_{\text{adiab.}} = \lambda^2 2 \sum_{\nu\tau>0} \tau_k \tau_l \Phi_\tau(J),$$

und indem wir

$$\frac{d}{dt}\left(\overline{\Delta J_k^a \Delta J_l^a} - (\overline{\Delta J_k^a \Delta J_l^a})_{\text{adiab.}}\right) = \frac{\overline{\delta J_k \delta J_l}}{\delta t}$$

setzen, bekommen wir (mit $\lambda = 1$):

$$\overline{\delta J_k^a \delta J_l^a} = 2 \sum_{\nu\tau>0} \tau_k \tau_l \varphi_\tau(J) \,.\, \delta t. \tag{14}$$

Ganz Analoges gilt für die zugeführte Arbeit und ihr Quadratmittel. Der Vergleich mit den Formeln (9) und (10) des § 1 zeigt, daß $\overline{\Delta E^a}$ und $\overline{(\Delta E^a)^2}$ bei adiabatischen Prozessen gegen die Werte konvergieren, die dem Starkeffekt des Endzustandes entsprechen. Definieren wir nun die Größen $\overline{\delta E^a}$ und $\overline{(\delta E^a)^2}$ in analoger Weise, so bekommen wir:

$$\overline{\delta E^a} = \sum_{\nu\tau>0} \tau \frac{\partial}{\partial J} \Big(\nu\tau\, \varphi_\tau(J)\Big) \,.\, \delta t, \tag{15}$$

$$\overline{(\delta E^a)^2} = 2 \sum_{\nu\tau>0} (\nu\tau)^2 \varphi_\tau(J) \,.\, \delta t. \tag{16}$$

Zwischen den Ausdrücken (13), (14), (15), (16) bestehen offenbar die zu § 1 (13), (15), (16) und § 4 (4), (5), (6) analogen Identitäten

$$\overline{\delta J_k^a} = \frac{1}{2} \sum_l \frac{\partial}{\partial J_l} \overline{\delta J_k^a \delta J_l^a}, \tag{17}$$

$$\overline{\delta E^a} = \sum_k \nu_k \overline{\partial J_k^a} + \frac{1}{2} \sum_{kl} \nu_{kl} \overline{\delta J_k^a \delta J_l^a}, \tag{18}$$

$$\overline{(\delta E^a)^2} = \sum_{kl} \nu_k \nu_l \overline{\delta J_k^a \delta J_l^a}. \tag{19}$$

Man muß beachten, daß die Verhältnisse $\dfrac{\overline{\delta J_k^a}}{\delta t}$ und die entsprechenden keine totalen Differentialquotienten nach der Zeit sind, sondern von der Vorgeschichte des Feldes $\mathfrak{E}(t)$ abhängen, ähnlich, wie man es in der Thermodynamik für die Wärmemenge gewohnt ist.

§ 6. Spontane Emission. Neben der durch Absorption von Strahlung erzeugten Änderung der Zustandsgrößen müssen wir nun die Wirkung der spontanen Emission betrachten. Bei der hier erstrebten Genauigkeit der Annäherung kann man beide Prozesse unabhängig voneinander berechnen.

Bekanntlich [1]) ist die Energieänderung durch Ausstrahlung

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{2}{3c^3} \ddot{\mathfrak{p}}^2. \tag{1}$$

---

[1]) Siehe etwa M. Abraham, Theorie d. Elektrizität, 2. Bd., 3. Aufl., Leipzig 1914, § 9, S. 63.

Sie ist verbunden mit einer dämpfenden Kraft, die einem elektrischen Felde der Stärke [1])

$$\mathfrak{E}^e = -\frac{2}{3c^3}\ddot{\mathfrak{p}} \tag{2}$$

entspricht.

Wir berechnen jedesmal die Glieder niederster Ordnung; dann bekommt man zunächst ohne weiteres

$$\overline{\delta E^e} = -\frac{64\pi^4}{3c^3}\sum_{\nu\tau>0}(\nu\tau)^4\,|\mathfrak{A}_\tau|^2\,\delta t, \tag{3}$$

wenn $\delta t = t_1 - t_0$ gesetzt wird.

Nach einer am Anfang von § 4 abgeleiteten Formel ist:

$$\delta J_k^e = \lambda\int_{t_0}^{t_1}\frac{d}{dt}\frac{\partial S_1}{\partial w_k^0}\,dt = -\lambda\int_{t_0}^{t_1}\frac{d}{dt}\sum_\tau \mathfrak{A}_\tau\tau_k\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathfrak{e}(\omega)\,e^{2\pi i(w\tau+\omega t)}}{\nu\tau+\overline{\omega}}\,d\omega\,dt,$$

wo $\mathfrak{e}(\omega)$ die zum Fourierintegral der Dämpfungskraft $\mathfrak{E}^e$ (3) gehörige Frequenzfunktion ist. Durch Ausführung der Differentiation nach der Zeit und Übergang zum Limes $\mu \to 0$ ergibt sich:

$$\delta J_k^e = -\lambda\,2\pi i\sum_\tau \mathfrak{A}_\tau\tau_k\int_{t_0}^{t_1} e^{2\pi i w\tau}\,\mathfrak{E}^e(t)\,dt.$$

Führen wir nun wieder die Phasenkonstanten δ_k der Winkelvariablen ein, $w_k = \nu_k t + \delta_k$, so wird

$$\delta J_k^e = -\lambda\,2\pi i\sum_\tau \mathfrak{A}_\tau\tau_k\,\mathfrak{e}(-\nu\tau)\,e^{2\pi i\delta\tau}. \tag{4}$$

Nun berechnen wir die zu

$$\mathfrak{E}^e(t) = -\frac{2}{3c^3}\ddot{\mathfrak{p}} = -\frac{2}{3c^3}(2\pi i)^3\sum_\tau \mathfrak{A}_\tau(\nu\tau)^3\,e^{2\pi i w\tau}$$

gehörige Frequenzfunktion nach (1) § 2:

$$\mathfrak{e}(-\nu\tau) = \int_{t_0}^{t_1}\mathfrak{E}^e(t)\,e^{2\pi i\nu\tau t}\,dt$$

$$= -\frac{2}{3c^3}(2\pi i)^3\sum_\sigma \mathfrak{A}_\sigma(\nu\sigma)^3\,e^{2\pi i\delta\sigma}\int_{t_0}^{t_1} e^{2\pi i\nu(\sigma+\tau)t}\,dt.$$

---

[1]) Das Vorzeichen Minus ist dadurch festgelegt, daß die Kraft, welche auf die negativen Elektronen der Ladung $-e$ wirkt,

$$\mathfrak{K} = -e\mathfrak{E}^e = \frac{2e}{3c^3}\ddot{\mathfrak{p}},$$

für die harmonische Schwingung $\mathfrak{p} = a\sin 2\pi\nu t$ jeweils der Geschwindigkeit $\dot{\mathfrak{p}} = 2\pi\nu a\cos 2\pi\nu t$ entgegengerichtet sein muß:

$$\ddot{\mathfrak{p}} = -(2\pi\nu)^3 a\cos 2\pi\nu t = -(2\pi\nu)^2\dot{\mathfrak{p}}.$$

Setzt man das in (4) ein und mittelt über die Phasen δ, so kommt:

$$\overline{\delta J_k^e} = \lambda (2\pi)^4 \cdot \frac{2}{3c^3} \sum_\tau \mathfrak{A}_\tau \tau_k \mathfrak{A}_{-\tau} (-\nu\tau)^3 \cdot (t_1 - t_0).$$

Mit $\lambda = 1$ wird schließlich

$$\overline{\delta J_k^e} = -\frac{64\pi^4}{3c^3} \sum_{\nu\tau>0} \tau_k (\nu\tau)^3 |\mathfrak{A}_\tau|^2 \cdot \delta t. \tag{5}$$

Aus (3) und (5) folgt die Identität:

$$\overline{\delta E^e} = \sum_k \nu_k \overline{\delta J_k^e}.$$

Die quadratischen Schwankungen sind, wie leicht zu sehen, um eine Größenordnung kleiner und brauchen daher hier nicht berücksichtigt zu werden.

2. Kapitel. Korrespondenzprinzip und Quantengesetze.

§ 7. Allgemeine Grundsätze für Korrespondenzbetrachtungen. Die abgeleiteten klassischen Formeln sollen nun zur Aufsuchung der Quantengesetze mit Hilfe von Korrespondenzüberlegungen verwandt werden. Es ist notwendig, einige allgemeine Gesichtspunkte an die Spitze zu stellen.

Ein Grundsatz von großer Tragweite und Fruchtbarkeit besagt, daß in die wahren Naturgesetze nur solche Größen eingehen, die prinzipiell beobachtbar, feststellbar sind[1]). Wenden wir diesen auf die optischen Probleme an, so kommen wir zu der Vermutung, daß die Phasendifferenzen der Elektronenbewegungen eines Atoms gegen die eines anderen zu diesen prinzipiell nicht feststellbaren Größen gehören. In der Tat, wenn man optisch Phasendifferenzen beobachtet, so handelt es sich stets um „kohärente" Wellenzüge, die durch Teilung (Zerstreuung, Brechung, Reflexion) aus einem primären Wellenzuge entstanden sind; d. h. aber, interferenzfähig sind nur solche Wellen, die ursprünglich von ein und demselben Atom stammen und ihre Phasendifferenz nur durch geometrische Umwege erhalten haben. Die von zwei verschiedenen Atomen herrührenden Strahlungsfelder sind stets inkohärent[2]); d. h. aber, die Phasen ihrer Elektronenbewegungen sind durch Interferenzversuche nicht feststellbar.

---

[1]) So ist die Relativitätstheorie dadurch entstanden, daß Einstein die prinzipielle Unmöglichkeit erkannte, absolute Gleichzeitigkeit zweier an verschiedenen Orten stattfindender Ereignisse festzustellen.

[2]) Dieser Umstand wird auch von G. Wentzel, ZS. f. Phys. **22**, 193, 1924, hervorgehoben.

Wenn wir dies annehmen, werden wir dazu gedrängt, nur solche Gesetze der klassischen Optik als endgültig, d. h. auch in der Quantentheorie im Grenzfalle großer Quantenzahlen gültig anzusehen, die von den Phasen der Elektronenbewegungen unabhängig sind, die also bei Mittelung über diese Phasen übrigbleiben.

Solche Formeln aber sind es gerade, die wir im voraufgehenden abgeleitet haben. Dabei legen wir besonderen Wert darauf, daß in ihnen keine Zeitmittel angewandt sind; die Formeln gelten exakt für jeden Zeitabschnitt t_0, t_1, also, wenn wir t_0 fest halten und statt t_1 jetzt t schreiben, für jeden Augenblick t[1]). Das ist auch unbedingt notwendig, wenn man der Tatsache gerecht werden will, daß die Ausbreitung der Wellen in Raum und Zeit anscheinend mit größter Genauigkeit nach den Gesetzen der Wellenlehre erfolgt und es möglich ist, Phasendifferenzen kohärenter Wellen, d. h. Laufzeitdifferenzen, exakt zu messen. Wir stellen uns daher auf den Standpunkt, daß an den Aussagen der klassischen Theorie bezüglich der Vorgänge im materiefreien elektromagnetischen Felde unmittelbar keine Abänderungen vorzunehmen sind, sondern daß die Quantentheorie nur bei der Wechselwirkung zwischen Atomen und Feldern einzugreifen hat.

Es handelt sich nun darum, die durch Phasenmittelung gewonnenen klassischen Formeln in quantentheoretische Wahrscheinlichkeitsgesetze umzudeuten.

§ 8. Quantentheoretische Wahrscheinlichkeitsgesetze. In der Quantentheorie ist der Zustand des Atoms bestimmt durch Angabe ganzzahliger Quantenzahlen

$$J_k = n_k h. \tag{1}$$

Die Zustände lassen sich in eine Reihe nach wachsender Energie $E(J)$ ordnen. Zwischen je zwei Zuständen kann ein Übergang oder Quantensprung erfolgen; die Häufigkeiten der Sprünge sind durch Wahrscheinlichkeitsgesetze bestimmt. Das Korrespondenzprinzip verlangt, daß zwischen diesen Wahrscheinlichkeitsgesetzen und den klassischen Gesetzen asymptotische Gleichheit bei hohen Quantenzahlen besteht.

Es gibt spontane und durch Strahlung erzwungene Übergänge. Wir bezeichnen die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein spontaner Übergang vom Zustande J (d. h. $J_1 = n_1 h$, $J_2 = n_2 h$, ...) nach einem niederen Zustande $J - \tau h$ (d. h. $J_1 = (n_1 - \tau_1) h$, $J_2 = (n_2 - \tau_2) h$, ...) innerhalb des kleinen

[1]) Natürlich immer bis auf höhere Potenzen von λ.

Zeitintervalls $t_1 - t_0 = \delta t$ erfolgt, mit $a_\tau(J) \cdot \delta t$; Übergänge nach höheren Zuständen kommen spontan nicht vor. Die Wahrscheinlichkeit eines erzwungenen Überganges nach oben innerhalb δt bezeichnen wir mit $\varphi_\tau^+(J) \cdot \delta t$, die nach unten mit $\varphi_\tau^-(J) \cdot \delta t$. Diese $\varphi_\tau^+(J)$ können, wie gleich hier hervorgehoben sei, im allgemeinen nicht mehr als unabhängig von der Zeit angesehen werden. Dabei setzen wir voraus, daß unter gleichen Bedingungen zwischen zwei bestimmten Zuständen ein erzwungener Übergang nach oben die gleiche Wahrscheinlichkeit hat, wie einer nach unten, d. h. wir fordern:

$$\varphi_\tau^+(J) = \varphi_\tau^-(J + \tau h). \tag{2}$$

Das ist das von Einstein für den Fall zeitunabhängiger Wahrscheinlichkeit zuerst erkannte Grundgesetz der Quantenoptik. Die Gesamtwahrscheinlichkeiten sind also:

$$\left.\begin{aligned} &\text{für } J \longrightarrow J + \tau h\text{: } \varphi_\tau^+(J)\,\delta t, \\ &\text{für } J \longrightarrow J - \tau h\text{: } (\varphi_\tau^-(J) + a_\tau(J))\,\delta t. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Den Amplitudenvektoren $\mathfrak{A}_\tau(J)$ der klassischen Atomschwingungen korrespondieren Quantenvektoren $\mathfrak{A}_\tau^+(J)$ für Sprünge nach oben und $\mathfrak{A}_\tau^-(J)$ für Sprünge nach unten; dabei sind im allgemeinen diese Vektoren für Sprünge, die von einem Zustande J um gleichviel τ nach oben und unten gehen, voneinander verschieden, aber sie sind gleich für den Auf- und Absprung zwischen zwei bestimmten Zuständen:

$$\mathfrak{A}_\tau^+(J) = \mathfrak{A}_\tau^-(J + \tau h). \tag{4}$$

Die $\mathfrak{A}_\tau^-(J)$ sind natürlich Null für die nicht existierenden Übergänge $\tau_k h > J_k - J_k^{\min}$, wobei $J_k^{\min}$ den kleinsten zulässigen Wert von J_k bezeichnet; die Gleichung (4) bleibt offenbar bestehen. Für große Quantenzahlen gehen die $\mathfrak{A}_\tau^+(J)$ und $\mathfrak{A}_\tau^-(J)$ asymptotisch in die klassischen $\mathfrak{A}_\tau(J)$ über.

Wir definieren nun einige Differenzenoperationen [1]). Die „ersten Differenzen nach unten und nach oben" sind:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{h}(f(J + \tau h) - f(J)) = \Delta_\tau^+ f(J), \\ &\frac{1}{h}(f(J) - f(J - \tau h)) = \Delta_\tau^- f(J); \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

ferner die „τ-Mittelwerte nach unten und nach oben":

$$\left.\begin{aligned} &\tfrac{1}{2}(f(J + \tau h) + f(J)) = \nabla_\tau^+ f(J), \\ &\tfrac{1}{2}(f(J) + f(J - \tau h)) = \nabla_\tau^- f(J). \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

[1]) Siehe etwa N. E. Nörlund, Differenzenrechnung, Berlin 1924, 1. Kap., § 1, S. 3.

Durch mehrfache Anwendung dieser Operationen kommt man zu Differenzen und Mittelwerten höherer Ordnung. Wendet man die Operationen Δ und ∇ hintereinander an, so ist das Resultat von der Reihenfolge unabhängig (die Operationen sind „kommutativ“).

Die zu einem Übergang gehörige quantentheoretische Frequenz läßt sich nun so schreiben:

$$\nu_\tau^+ = \Delta_\tau^+ E(J), \tag{7}$$

wo $E(J)$ die Energie des Zustandes J ist (Bohrsche Frequenzbedingung); man erkennt ohne weiteres die Korrespondenz mit der klassischen Formel

$$\nu\tau = \tau \frac{\partial}{\partial J} E(J), \tag{8}$$

wo der in (7) § 1 eingeführte Differentialoperator benutzt ist[1]).

Allgemein werden wir folgende Korrespondenz zwischen Differential- und Differenzenoperationen erwarten:

klassisch	quantentheoretisch
$\tau \frac{\partial}{\partial J} f(J)$	$\Delta_\tau^+ f(J)$,
$f(J)$,	$\nabla_\tau^+ f(J)$.

(9)

Das doppelte Vorzeichen hat eine Zweideutigkeit zur Folge, die beim Übergang von klassischen zu quantentheoretischen Formeln auftritt.

Wir können jetzt den Zusammenhang zwischen den Vektoren $\mathfrak{A}$ und den Sprungwahrscheinlichkeiten angeben, wobei wir uns von den klassischen Formeln leiten lassen. Für die spontanen Übergänge setzen wir an im Hinblick auf die Resultate von § 6

$$h a_\tau(J) = \frac{64\pi^4}{3c^3} (\nu_\tau^-)^3 (\mathfrak{A}_\tau^-)^2. \tag{10}$$

Bei den erzwungenen Übergängen müssen wir beachten, daß adiabatische Einwirkungen keine Übergänge induzieren, sondern nur die Schüttelwirkung des Feldes. Diese stellt einen nicht mechanischen Zwang dar, der eine Wahrscheinlichkeit für Quantensprünge erzeugt.

Wir denken uns das System bis zu einem Augenblick $t = t_0$ nur adiabatischen Einflüssen unterworfen; dann setze eine Schüttelwirkung des Feldes $\mathfrak{E}(t)$ ein. Für einen bestimmten Augenblick t bilden wir nun die Größe

$$\mathfrak{e}(\omega) = \int_{t_0}^{t} \mathfrak{E}(t') e^{-2\pi i \omega t'} dt', \tag{11}$$

[1]) In den folgenden Summen ist stets nur über solche Übergänge zu summieren, bei denen ν_τ^+ bzw. ν_τ^- positiv ist.

die außer von ω noch von t abhängt. Dann setzen wir im Hinblick auf die Formel (10), § 5 an:

$$h^2 \Phi_\tau^\pm(J) = 4\pi^2 |\mathfrak{A}_\tau^\pm e(-\nu_\tau^\pm)|^2 - \left(\frac{|\mathfrak{A}_\tau^\pm \mathfrak{E}|}{\nu_\tau^\pm}\right)^2 \tag{12}$$

und

$$\varphi_\tau^\pm(J) = \frac{d}{dt} \Phi_\tau^\pm(J). \tag{13}$$

Im allgemeinen sind diese Größen Funktionen der Zeit; für stationäres, weißes Licht ist $\Phi_\tau^\pm$ eine lineare Funktion der Zeit, $\varphi_\tau^\pm$ also konstant (s. § 10).

Wir haben damit alle für die quantenhafte Wechselwirkung von Strahlung und Atom notwendigen Definitionen. Unsere Aufgabe wird sein, den Verlauf des Vorganges, d. h. die absorbierte Energie und die dadurch erzeugte Änderung des Quantenzustandes, mit Hilfe dieser Definition zu berechnen und zu zeigen, daß vollständige Korrespondenz mit den analogen klassischen Größen besteht.

§ 9. Nachweis der Korrespondenz zwischen klassisch und quantentheoretisch berechneten Zustandsgrößen. Irgend eine Zustandsgröße $F(J)$ ändere sich bei den Übergängen

$$J \to J + \tau h \quad \text{um} \quad f_\tau^+(J),$$
$$J \to J - \tau h \quad \text{um} \quad f_\tau^-(J)$$

derart, daß der Betrag der Änderung nur vom End- und Anfangszustand, nicht aber von der Richtung des Sprunges abhängt, daß also eine der beiden Gleichungen gilt:

$$f_\tau^+(J) = \quad f_\tau^-(J + \tau h), \tag{1a}$$
$$f_\tau^+(J) = -f_\tau^-(J + \tau h). \tag{1b}$$

Nach (3), § 8 ist dann die mittlere Änderung von $F(J)$ im Zeitintervall δt:

$$\overline{\delta f} = \sum \{ f_\tau^+(J) \varphi_\tau^+(J) + f_\tau^-(J) (\varphi_\tau^-(J) + a_\tau(J)) \} \delta t. \tag{2}$$

Man kann diese also in Anteile zerlegen, die den spontanen und erzwungenen Übergängen entsprechen:

$$\overline{\delta f} = \overline{\delta f^a} + \overline{\delta f^e}. \tag{3}$$

Hier ist:

$$\overline{\delta f^e} = \sum f_\tau^-(J) a_\tau(J) . \delta t, \tag{4}$$

$\overline{\delta f^a}$ läßt sich wegen (1a), (1b) und (2), § 8 in zwei Formen schreiben:

$$\overline{\delta f^a} = \sum \{ f_\tau^+(J) \varphi_\tau^+(J) \pm f_\tau^+(J - \tau h) \varphi_\tau^+(J - \tau h) \} \delta t,$$

oder

$$\overline{\delta f^a} = \sum \{ \pm f_\tau^-(J + \tau h) \varphi_\tau^-(J + \tau h) + f_\tau^-(J) \varphi_\tau^-(J) \} \delta t.$$

Mit Benutzung der durch (5) und (6), § 8 definierten Differenzen und Summensymbole gibt das:

Fall (1a):

$$\overline{\delta f^a} = \left\{ \begin{array}{l} 2 \sum \nabla_\tau^- (f_\tau^+ (J)\, \varphi_\tau^+ (J))\, \delta t, \\ 2 \sum \nabla_\tau^+ (f_\tau^- (J)\, \varphi_\tau^- (J))\, \delta t; \end{array} \right\} \tag{5a}$$

Fall (1b):

$$\overline{\delta f^a} = \left\{ \begin{array}{l} h \sum \Delta_\tau^- (f_\tau^+ (J)\, \varphi_\tau^+ (J))\, \delta t, \\ -h \sum \Delta_\tau^+ (f_\tau^- (J)\, \varphi_\tau^- (J))\, \delta t. \end{array} \right\} \tag{5b}$$

Dies wenden wir zunächst auf die spontan emittierte Energie an. Hier ist $f_\tau^\pm (J) = \pm h \nu_\tau^\pm$ zu setzen, und man erhält nach (4)

$$\overline{\delta E^e_{\mathrm{qu}}} = - h \sum \nu_\tau^- a_\tau (J); \tag{6}$$

setzt man hier den Ausdruck (10), § 8 ein, so bekommt man

$$\overline{\delta E^e_{\mathrm{qu}}} = - \frac{64 \pi^4}{3 c^3} \sum (\nu_\tau^-)^4 |\mathfrak{A}_\tau^-|^2 \cdot \delta t, \tag{6a}$$

während der entsprechende klassische Ausdruck nach (3), § 6 lautet:

$$\overline{\delta E^e_{\mathrm{kl}}} = - \frac{64 \pi^4}{3 c^3} \sum_{\nu\tau > 0} (\nu \tau)^4 |\mathfrak{A}_\tau|^2 \cdot \delta t. \tag{6b}$$

Damit haben wir die ursprüngliche Korrespondenzbeziehung von Bohr für die emittierte Energie vor uns.

Eine ganz entsprechende Beziehung gilt auch für die mittlere Änderung der Quantenzahlen bei der Emission; man hat $f^\pm (J) = \pm h \tau_k$, also

$$\overline{\delta J^e_{k\,\mathrm{qu}}} = - h \sum \tau_k a_\tau (J)\, \delta t \tag{7}$$

oder nach (10), § 8:

$$\overline{\delta J^e_{k\,\mathrm{qu}}} = - \frac{64 \pi^4}{3 c^3} \sum \tau_k (\nu_\tau^-)^3 |\mathfrak{A}_\tau^-|^2 \cdot \delta t, \tag{7a}$$

in Korrespondenz mit (5), § 6:

$$\overline{\delta J^e_{k\,\mathrm{kl}}} = - \frac{64 \pi^4}{3 c^3} \sum_{\nu\tau > 0} \tau_k (\nu \tau)^3 |\mathfrak{A}_\tau|^2 \cdot \delta t. \tag{7b}$$

Nun berechnen wir die absorbierte Energie. Hier ist wieder $f_\tau^\pm (J) = \pm h \nu_\tau^\pm$, und es gilt die Relation (1b); also hat man (5b) anzuwenden und erhält:

$$\overline{\delta E^a_{\mathrm{qu}}} = \left\{ \begin{array}{l} h^2 \sum \Delta_\tau^- (\nu_\tau^+ \varphi_\tau^+ (J)) \cdot \delta t, \\ h^2 \sum \Delta_\tau^+ (\nu_\tau^- \varphi_\tau^- (J)) \cdot \delta t. \end{array} \right\} \tag{8a}$$

Das vergleichen wir mit der entsprechenden klassischen Formel (15), § 5:

$$\overline{\delta E^a_{kl}} = \sum_{\nu\tau>0} \tau \frac{\partial}{\partial J}(\nu\tau\,\varphi_\tau(J)) \cdot \delta t. \tag{8b}$$

Hier korrespondiert nach (10), (11), § 5 und (12), (13), § 8

$$\varphi_\tau(J) \quad \text{mit} \quad h^2 \varphi^+_\tau(J),$$

ferner

$$\nu\tau \quad \text{mit} \quad \nu^+_\tau$$

und nach (9), § 8 auch die Differenzen- und Differentialsymbole. Folglich besteht exakte Korrespondenz zwischen klassisch und quantentheoretisch berechneter absorbierter Energie (8a) und (8b). Für stationäres weißes Licht hat van Vleck (l. c.) dies zuerst festgestellt.

Für das Schwankungsquadrat der absorbierten Energie ist $f^\pm_\tau(J)$ durch $h^2(\nu^\pm_\tau)^2$ zu ersetzen und es gilt (1a); demnach ist (5a) anzuwenden:

$$\overline{\delta E^{a2}_{qu}} = \left\{ \begin{array}{l} 2h^2 \sum \nabla^-_\tau((\nu^+_\tau)^2 \varphi^+_\tau(J)) \cdot \delta t, \\ 2h^2 \sum \nabla^+_\tau((\nu^-_\tau)^2 \varphi^-_\tau(J)) \cdot \delta t. \end{array} \right\} \tag{9a}$$

Dies korrespondiert nach (9), § 8 mit der klassischen Formel (16), § 5:

$$\overline{(\delta E^a)^2_{kl}} = 2 \sum_{\nu\tau>0} (\nu\tau)^2 \varphi_\tau(J) \cdot \delta t. \tag{9b}$$

Ganz Entsprechendes gilt für die Änderungen der J_k selbst und ihre quadratischen Schwankungen. Wir fassen uns kürzer. Die Änderung von J_k ist $\pm h\tau_k$; daher hat man:

$$\overline{\delta J^a_{k\,qu}} = \left\{ \begin{array}{l} h^2 \sum \tau_k \Delta^-_\tau \varphi^+_\tau(J) \cdot \delta t, \\ h^2 \sum \tau_k \Delta^+_\tau \varphi^-_\tau(J) \cdot \delta t \end{array} \right\} \tag{10a}$$

in Korrespondenz mit der klassischen Formel (13), § 5:

$$\overline{\delta J^a_{k\,kl}} = \sum_{\nu\tau>0} \tau_k \tau \frac{\partial}{\partial J} \varphi_\tau(J) \cdot \delta t. \tag{10b}$$

Ebenso wird

$$\overline{\delta J^a_k \delta J^a_{l\,qu}} = \left\{ \begin{array}{l} 2h^2 \sum \tau_k \tau_l \nabla^-_\tau \varphi^+_\tau(J) \cdot \delta t, \\ 2h^2 \sum \tau_k \tau_l \nabla^+_\tau \varphi^-_\tau(J) \cdot \delta t \end{array} \right\} \tag{11a}$$

in Korrespondenz mit (14), § 5:

$$\overline{\delta J^a_k \delta J^a_{l\,kl}} = 2 \sum_{\nu\tau>0} \tau_k \tau_l \varphi_\tau(J)\, \delta t. \tag{11b}$$

Auch die für das klassische Modell bewiesenen Identitäten (17), (18), (19), § 5 haben ihre quantenhaften Analoga. Hierzu muß man beachten,

daß diese Formeln beiderseits Summen über τ haben, und daß die Gleichheit gliedweise für entsprechende Terme dieser $\sum_\tau$ gilt. Bezeichnen wir je ein Glied der Summe, indem wir das Symbol der Summe in eine Klammer setzen, so können wir die klassischen Formeln schreiben:

$$\overline{(\delta J_k^a)_{kl}} = \frac{1}{2}\tau \frac{\partial}{\partial J} \frac{\overline{(\delta J_k^a \delta J_l^a)_{kl}}}{\tau_l}, \tag{12a}$$

$$\overline{(\delta E^a)_{kl}} = \nu\tau \frac{\overline{(\delta J_l^a)_{kl}}}{\tau_l} + \frac{1}{2}\tau \frac{\partial}{\partial J}\tau \frac{\partial}{\partial J} H \cdot \frac{\overline{(\delta J_k^a \delta J_l^a)_{kl}}}{\tau_k \tau_l}, \tag{13a}$$

$$\overline{(\delta E^a)^2_{kl}} = (\nu\tau)^2 \frac{\overline{(\delta J_k^a \delta J_l^a)_{kl}}}{\tau_k \tau_l}. \tag{14a}$$

Damit korrespondieren die quantentheoretischen Differenzengleichungen:

$$\nabla_\tau^\pm \overline{(\delta J_k^a)_{qu}} = \frac{1}{2} \Delta_\tau^\pm \frac{\overline{(\delta J_k^a \delta J_l^a)_{qu}}}{\tau_l}, \tag{12b}$$

$$\overline{(\delta E^a)_{qu}} = \nu_\tau^+ \frac{\overline{(\delta J_k^a)_{qu}}}{\tau_k} + \frac{1}{2} \Delta_\tau^+ \Delta^- H \cdot \left(\frac{\overline{(\delta J_k^a \delta J_l^a)_{qu}}}{\tau_k \tau_l} - h \frac{\overline{(\delta J_k^a)_{qu}}}{\tau_k} \right), \tag{13b}$$

$$\overline{(\delta E^a)^2}_{qu} = \nabla_\tau^\pm (\nu_\tau^\mp)^2 \frac{\overline{(\delta J_k^a \delta J_l^a)_{qu}}}{\tau_k \tau_l} + \frac{1}{2} h^2 \frac{\overline{(\delta J_k^a)_{qu}}}{\tau_k} \Delta_\tau^\pm (\nu_\tau^\mp)^2. \tag{14b}$$

Dabei sind in jeder Gleichung entweder stets die oberen oder stets die unteren Vorzeichen $\pm$ zu nehmen.

Hervorzuheben ist ein Unterschied der quantentheoretischen Formeln, die sich auf Emission und Absorption beziehen: Erstere (6), (6 a) und (7), (7 a) sind unsymmetrisch hinsichtlich der von einem Zustande aus möglichen Übergänge; sie enthalten nur die Sprünge nach unten. Letztere (8 a), (9 a), (10 a) (11 a) sind symmetrisch hinsichtlich der Sprünge nach oben und unten.

§ 10. Strahlungsgleichgewicht. Ist $N(J)$ die Anzahl der Atome im Zustande J, so ist ihre Änderung δN in der Zeit δt unter der Wirkung des Feldes $\mathfrak{E}$ gegeben durch die Summe der Sprünge in den Zustand hinein, von unten und oben:

$$\sum \{N(J-\tau h)\varphi_\tau^+(J-\tau h) + N(J+\tau h)[\varphi_\tau^-(J+\tau h) + a_\tau(J+\tau h)]\}\delta t$$

vermindert um die Summe der Sprünge aus dem Zustand heraus, nach unten und oben:

$$\sum \{N(J)[\varphi_\tau^-(J) + a_\tau(J)] + N(J)\varphi_\tau^+(J)\}.$$

Auf Grund der Relation (2), § 8 kann man das in den beiden Formen schreiben:

$$\frac{dN}{dt} = h \sum \Delta_\tau^+ \{ N(J)\, a_\tau(J) + h\, \varphi_\tau^-(J)\, \Delta_\tau^- N(J) \}, \tag{1a}$$

$$\frac{dN}{dt} = h \sum \Delta_\tau^- \{ N(J + \tau h)\, a_\tau(J + \tau h) + h\, \varphi_\tau^+(J)\, \Delta_\tau^+ N(J) \}. \tag{1b}$$

Diese Formeln stellen die exakte quantentheoretische Form jener statistischen Grundgleichung dar, die von Fokker[1]) und Planck[2]) für den Fall kontinuierlicher Veränderungen der Parameter (hier der Größen J_k) aufgestellt worden ist. Planck hat bemerkt, daß hier eine Korrespondenzbeziehung zur Einsteinschen Ableitung des Gesetzes der schwarzen Strahlung vorliegt. In der Tat, im thermodynamischen Gleichgewicht muß nicht nur, wie in jedem stationären Zustand $\left(\frac{dN}{dt} = 0\right)$, die Anzahl der Sprünge von einem Zustand fort die in ihn hinein kompensieren, sondern jeder Elementarakt, bestehend in einem Sprunge von einem Zustand zu einem anderen, muß mit dem inversen, dem Rücksprung, im statistischen Gleichgewicht stehen; d. h. die Summe (1a) oder (1b) muß gliedweise verschwinden:

$$N(J)\, a_\tau(J) + h\, \varphi_\tau^-(J)\, \Delta_\tau^- N(J) = 0. \tag{2}$$

Das ist die Einsteinsche Bedingung für das Gleichgewicht von Strahlung und Atomenergie.

Für stationäres weißes Licht ist der Momentanwert des elektrischen Feldes, als Mittel über die Phasen der emittierenden Atome, von der Zeit unabhängig; daher ist nach (12), (13), § 8:

$$\varphi_\tau^-(J) = \frac{d}{dt} \frac{4\pi^2}{h^2} |\mathfrak{A}_\tau^- \mathfrak{e}(-\nu_\tau^-)|^2.$$

Hierbei hat man in ausführlicher Schreibweise:

$$\begin{aligned} |\mathfrak{A}_\tau^- \mathfrak{e}(-\nu_\tau^-)|^2 &= (\mathfrak{A}_\tau^- \mathfrak{e}(-\nu_\tau^-)) \cdot (\mathfrak{A}_{-\tau}^- \mathfrak{e}(\nu_\tau^-)) \\ &= |\mathfrak{A}_{\tau x}^- \mathfrak{e}_x(-\nu_\tau^-)|^2 + \cdots \\ &\quad + \mathfrak{A}_{\tau x}^- \mathfrak{e}_x(-\nu_\tau^-) \cdot \mathfrak{A}_{-\tau y}^- \mathfrak{e}_y(\nu_\tau^-) + \cdots \end{aligned}$$

Im weißen Licht sind bei hinreichend großem Zeitintervall $t - t_0$ die drei Produkte $\mathfrak{e}_x(-\nu_\tau^-)\ \mathfrak{e}_y(\nu_\tau^-)$, ... gleich Null und die drei Quadrate $|\mathfrak{e}_x(-\nu_\tau^-)|^2$, ... einander gleich, und zwar gleich $\frac{1}{3}|\mathfrak{e}(\nu_\tau^-)|^2$. Also wird

$$|\mathfrak{A}_\tau^- \mathfrak{e}(-\nu_\tau^-)|^2 = \tfrac{1}{3} |\mathfrak{A}_\tau^-|^2 \cdot |\mathfrak{e}(\nu_\tau^-)|^2$$

[1]) A. Fokker, Ann. d. Phys. **43**, 812, 1914.

[2]) M. Planck, Sitz.-Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1917, S. 324; s. auch M. Planck, Vorlesungen über Strahlungstheorie, 4. Aufl., Leipzig 1921, § 147, S. 158.

und

$$\varphi_\tau^-(J) = \frac{4\pi^2}{3h^2}|\mathfrak{A}_\tau^-|^2 \cdot \frac{d}{dt}|\mathfrak{e}(\nu_\tau^-)|^2.$$

Nun ist die Energiedichte im elektromagnetischen Felde $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$

$$u = \frac{1}{8\pi}(\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2),$$

also bei stationärer Strahlung

$$u = \frac{1}{4\pi}\mathfrak{E}^2 = \frac{1}{4\pi}\frac{d}{dt}\int_{t_0}^{t} \mathfrak{E}(t')^2\, dt'.$$

Andererseits hat man:

$$\int_{t_0}^{t} \mathfrak{E}(t')^2\, dt' = \int_{t_0}^{t} \mathfrak{E}(t') \int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{e}(\omega)\, e^{2\pi i\omega t'}\, d\omega\, dt' = \int_{-\infty}^{\infty} |\mathfrak{e}(\omega)|^2\, d\omega,$$

also (bei Beschränkung der Integration auf positive ω):

$$u = \frac{1}{2\pi}\frac{d}{dt}\int_{0}^{\infty} |\mathfrak{e}(\omega)|^2\, d\omega;$$

daher ist

$$\varrho(\omega) = \frac{1}{2\pi}\frac{d}{dt}|\mathfrak{e}(\omega)|^2 \tag{3}$$

die monochromatische Strahlungsdichte. Damit diese von der Zeit unabhängig ist, muß also $\mathfrak{e}(\omega)$ eine lineare Funktion des Zeitintervalls $t - t_0$ sein; dabei handelt es sich natürlich um den Mittelwert des von allen emittierenden Atomen ausgesandten Strahlungsfeldes.

Setzt man das ein, so erhält man

$$\varphi_\tau^-(J) = \frac{8\pi^3}{3h^2}|\mathfrak{A}_\tau^-|^2 \varrho(\nu_\tau^-) = b_\tau^-(J)\,\varrho(\nu_\tau^-), \tag{4}$$

wo

$$b_\tau^-(J) = \frac{8\pi^3}{3h^2}|\mathfrak{A}_\tau^-|^2. \tag{5}$$

Für die spontanen Übergänge gilt nach (10), § 8:

$$a_\tau(J) = \frac{64\pi^4}{3hc^3}(\nu_\tau^-)^3 |\mathfrak{A}_\tau^-(J)|^2. \tag{6}$$

So gelangen wir durch unsere Korrespondenzbetrachtung zur Einsteinschen Relation:

$$a_\tau(J) = \frac{8\pi h}{c^3}(\nu_\tau^-)^3 b_\tau(J). \tag{7}$$

Setzt man das in die Einsteinsche Gleichung (2) ein, so wird diese

$$\frac{8\pi h}{c^3}(\nu_\tau^-)^3 N(J) + \varrho(\nu_\tau^-)[N(J) - N(J - \tau h)] = 0,$$

und man sieht, daß sie für die Boltzmannsche Verteilung

$$N(J) = N(J - \tau h)\, e^{-\frac{h\nu_\tau}{kT}}$$

und das Plancksche Gesetz

$$\varrho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

erfüllt ist.

§ 11. Ein Korrespondenzprinzip der Bewegung. Über die Bewegungen der in mehrfach-periodischen Quantenbahnen von Atomen gebundenen Elektronen können wir nur durch die Wechselwirkung mit der Strahlung oder durch Elektronenstoßversuche indirekte Schlüsse ziehen. Alles, was wir dabei erfahren können, betrifft Energiestufen, Frequenzen, Polarisationsrichtungen emittierten oder absorbierten Lichtes; auf diese Erscheinungen bezogen sich alle bisher formulierten Korrespondenzgesetze. Die Bewegungen der gebundenen Elektronen selbst sind der Beobachtung nicht zugänglich; ja wir glauben, daß ihre Phasen prinzipiell nicht feststellbar sind.

Anders liegt es bei der Wechselwirkung freier Elektronen mit Atomen, also bei typisch aperiodischen Bewegungen. Hier besteht nicht nur die Möglichkeit, die emittierte Strahlung (im kontinuierlichen Röntgenspektrum) zu untersuchen, sondern gewisse Eigenschaften der Bewegung selbst, nämlich die Asymptoten der (hyperbelartigen) Bahnkurve, die die Bewegung vor und nach dem Zusammenstoße darstellen. Wir wollen die genauere Untersuchung solcher Vorgänge einer späteren Mitteilung vorbehalten, hier aber zur Erläuterung unserer Grundauffassung eine Korrespondenzbetrachtung anstellen.

Empirisch hat sich durch den von C. Ramsauer[1]) und H. F. Mayer[2]) entdeckten Effekt gezeigt, daß die Bewegung freier Elektronen beim Zusammenstoß mit Atomen unter Umständen durchaus anders verläuft, als die klassische Theorie voraussehen läßt: Langsame Elektronen können Atome ohne (oder fast ohne) Ablenkung durchdringen, trotz der starken inneratomaren Kraftfelder, von denen uns die Röntgenlinienspektren Kunde geben.

J. Franck hat diese Tatsache korrespondenzmäßig damit in Zusammenhang gebracht, daß ein langsames Elektron bei einem Zusammenstoß mit

---

[1]) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **64**, 513, 1921; **66**, 546, 1921; **72**, 345, 1923; Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **19**, 345, 1923.

[2]) H. F. Mayer, Ann. d. Phys. **94**, 451, 1921.

einem Atom nach der klassischen Rechnung infolge der starken Ablenkung eine hochfrequente Strahlung aussenden müßte, während quantentheoretisch, sofern nicht die Möglichkeit einer Anlagerung des Elektrons an das Atom besteht, nur eine der vorhandenen geringen kinetischen Energie des Elektrons entsprechende Strahlung emittiert werden kann.

Franck hat gefordert, daß dann, wenn keine Strahlung emittiert wird, auch keine Beschleunigung bzw. Bahnkrümmung eintreten kann. Im Verfolg dieses Gedankens ist von Hund [1]) die Vorstellung diskutiert worden, daß die „stationären" Bahnen der freien Elektronen stets geradlinig seien und Ablenkungen nur durch „Quantensprünge" (von einer geraden Bahn in eine andere) eintreten könnten, deren Wahrscheinlichkeit bei langsamen Elektronen immer kleiner wird. Wir schlagen hier eine abgeänderte Deutung des Ramsauer-Mayer-Effekts vor, indem wir den Franckschen Gedanken verschärfen zu einem Korrespondenzprinzip der Bewegung.

Ehe wir dieses formulieren, grenzen wir seinen Anwendungsbereich ab.

Der aus dem klassischen Ersatzmodell errechnete Einfluß des Atoms auf die Elektronenbahn wird, ähnlich wie bei der Einwirkung von Strahlung, zu trennen sein in eine „adiabatische" Krümmung der Elektronenbahn und eine nichtadiabatische Schüttelwirkung. Zu der adiabatischen Bahnkrümmung werden in erster Linie beitragen die statischen Kräfte des inneratomaren Feldes bei eindringenden Bahnen und die durch Polarisation des Atoms entstehende Kraft bei nichteindringenden Bahnen. Die nichtadiabatische Wirkung wird, wie man vermuten darf, nicht eine stetige Deformation der Elektronenbahn erzeugen, sondern als ein Zwang erscheinen, der Quantensprünge zwischen den verschiedenen stationären Bahnen des Elektrons veranlaßt. Diese Auffassung entspricht auch der empirischen Tatsache, daß bei langsamen Elektronen entweder keine (oder fast keine) Ablenkung auftritt, oder aber eine Ablenkung, bei der kleine Streuwinkel durchaus nicht bevorzugt sind (in Lenards Terminologie: der Umwegfaktor wird gleich 1 bei langsamen Elektronen).

Bezüglich der Krümmung der stationären Bahnen ist es nun nötig, an den Ergebnissen der klassischen Theorie eine Abänderung vorzunehmen. Für die aperiodische Elektronenbahn kann zwar nicht das Moment (von Elektron plus Atom), wohl aber seine zweite Ableitung nach der Zeit als ein Fourierintegral dargestellt werden. Verstehen wir unter $\mathfrak{p}$ das

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **13**, 241, 1923.

Moment des ganzen Systems vermindert um das des Atoms allein, so kann man setzen:

$$\ddot{\mathfrak{p}}_{kl} = \int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{B}(\omega)\, e^{2\pi i \omega t}\, d\omega. \tag{1}$$

Der Ablenkungswinkel ψ_{kl} der klassischen Bahn wird gegeben durch

$$\cos \psi_{kl} = \lim_{T \to \infty} \frac{\dot{\mathfrak{r}}(T)\, \dot{\mathfrak{r}}(-T)}{v^2}, \tag{2}$$

wo v der Betrag der Geschwindigkeit für $t = \pm \infty$ und

$$\begin{aligned} \dot{\mathfrak{r}}(T) &= \frac{1}{e} \int_0^T \ddot{\mathfrak{p}}_{kl}\, dt + \dot{\mathfrak{r}}(0) \\ &= \frac{1}{e} \int_0^T dt \int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{B}(\omega)\, e^{2\pi i \omega t}\, d\omega + \dot{\mathfrak{r}}(0) \end{aligned} \tag{3}$$

ist.

Bei der Bestimmung des quantentheoretischen Spektrums der vom Elektron emittierten Strahlung sind gemäß den Theorien von Kramers[1]) und Wentzel[2]) die klassischen Frequenzen ω durch korrespondierende quantentheoretische[3]) ω^- und die klassischen Amplituden $\mathfrak{B}(\omega)$ durch korrespondierende $\mathfrak{B}^-(\omega^-)$ zu ersetzen. Wir formulieren nun unser Prinzip so:

Die quantentheoretische Ablenkung ψ_{kl} wird erhalten, indem in (2) statt des klassischen Ausdrucks (3) dieselbe Funktion der ω^-, $\mathfrak{B}^-(\omega^-)$ eingesetzt wird.

Wir nehmen also dieselbe unsymmetrische Korrespondenz an, die sich bei der spontan emittierten Strahlung zeigt.

Offenbar führt dieses Prinzip im Franckschen Sinne zur Ablenkung $\psi_{qu} = 0$ für strahlungslose Bahnen, indem für diese alle $\mathfrak{B}^-(\omega^-)$ verschwinden. Entsprechend führt es zu geringen Ablenkungen bei Elektronen, die nur wenig Energie emittieren können ($|\mathfrak{B}^-|$ klein). Bei großer Elektronengeschwindigkeit hingegen ergibt sich asymptotisch der klassische Ablenkungswinkel.

---

[1]) H. A. Kramers, Phil. Mag. **46**, 836, 1923.
[2]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **27**, 257, 1924,
[3]) Es handelt sich um spontane Ausstrahlung, daher die Bezeichnungen ω^-, $\mathfrak{B}^-$.

Zur Quantentheorie aperiodischer Vorgänge. II. Bemerkung über die Integration der Störungsgleichungen.

Von **P. Jordan** in Göttingen.

(Eingegangen am 11. Juni 1925.)

Es wird eine vereinfachte und strengere Integrationsmethode für die Störungsgleichungen der voranstehenden Arbeit von Born und Jordan mitgeteilt, die auch bei anderen quantentheoretischen Problemen nützlich sein dürfte.

Bei der Integration der Störungsgleichungen (4') § 2 der voranstehenden Arbeit von Born und Jordan[1]) ergaben sich Schwierigkeiten durch das Verschwinden des Resonanznenners $\nu\tau + \omega$ in der Wirkungsfunktion S_1 für $\omega = -\nu\tau$. Es wurde gezeigt, daß diese Schwierigkeiten durch einen gewissen Kunstgriff überwunden werden können: Indem zunächst die äußere Kraft $\mathfrak{E}(t)$ durch $\mathfrak{E}(t, \mu) = e^{-2\pi\mu}\mathfrak{E}(t)$ ersetzt und $\mathfrak{E}(t)$ für $t_0 \leqq t \leqq t_1$ als Fourierintegral dargestellt wurde, ergaben sich in den gesuchten Größen endliche Grenzwerte für den Limes $\mu \to 0$. Es ist jedoch nicht ohne weiteres möglich, nach diesem Verfahren auch S_1 selber oder das vom Felde erzeugte Moment $\mathfrak{p}^1$ als Limes für $\mu \to 0$ aus den in der zitierten Arbeit gegebenen Ausdrücken abzuleiten; vielmehr ergeben sich für $\mu \to 0$ i. A. unendliche Werte. Dieser Umstand erweist sich als sehr störend bei der Untersuchung gewisser, in I. noch nicht behandelter Probleme, z. B. bei der Berechnung des translatorischen Impulses, der dem Atom vom Felde zugeführt wird. Auch bei der Untersuchung der höheren Näherungen der absorbierten Energie usw., die korrespondenzmäßig besonders interessant erscheint, wird es wünschenswert, ein Integrationsverfahren zu besitzen, welches allgemein und unmittelbar zu den gesuchten Größen führt.

Eine solche Integration kann nun in der Tat leicht angegeben werden. Die zweite Gleichung (4'), § 2 in I. für S_1 wird nämlich offenbar befriedigt durch

$$S_1 = -\sum_\tau \mathfrak{A}_\tau e^{2\pi i w^0 \tau} \int_{t_0}^{t} e^{-2\pi i \nu\tau (t-t')} \mathfrak{E}(t')\, dt' = \sum_\tau \mathfrak{A}_\tau e^{2\pi i w^0 \tau} \mathfrak{S}_1^{(\tau)} \quad (1)$$

[1]) Im folgenden zitiert als I.

Setzt man diesen Ausdruck ein in die Bestimmungsgleichung für S_2, so erhält diese die Form

$$\sum_k \nu_k \frac{\partial S_2}{\partial w_k^0} + \frac{\partial S_2}{\partial t} = \sum_\tau C_\tau(t)\, e^{2\pi i w^0 \tau}, \tag{2}$$

worin $C_\tau(t)$ eine bereits bekannte Funktion von t (und J) ist. Diese Gleichung wird, ganz wie die für S_1, gelöst durch

$$S_2 = \sum_\tau e^{2\pi i w^0 \tau} \int_{t_0}^{t} e^{-2\pi i \nu\tau (t-t')}\, \mathfrak{E}(t')\, dt'. \tag{3}$$

In dieser Weise kann man der Reihe nach sämtliche Störungsgleichungen integrieren.

Einsetzen von S_1 nach (1) in Formel (2), § 3, I. ergibt

$$\mathfrak{p}^1 = 2\pi i \sum_{\sigma,\tau} \left(\mathfrak{A}_\sigma \mathfrak{F}_1^{(\sigma)} \cdot \sigma \frac{\partial \mathfrak{A}_\tau}{\partial J} - \mathfrak{A}_\tau \cdot \tau \frac{\partial}{\partial J} \mathfrak{A}_\sigma \mathfrak{F}_1^{(\sigma)} \right) e^{2\pi i w(\sigma+\tau)}. \tag{4}$$

Man sieht nach (1) leicht, daß $\mathfrak{p}^1$ und $\dot{\mathfrak{p}}^1$ für $t = t_0$ verschwinden, wenn $\mathfrak{E}(t_0) = 0$ ist. Die angewandte Integration liefert also in der Tat die gesuchte Darstellung einer Störung, die zur Zeit $t = t_0$ einsetzt. Folglich müssen wir die über die Phasen gemittelte Energieabsorption $\overline{\Delta E^a}$ von $t = t_0$ bis $t = t_1$ erhalten aus

$$\overline{\Delta E^a} = \lambda \int_{t_0}^{t_1} \overline{\dot{\mathfrak{p}}_1}\, \mathfrak{E}(t)\, dt$$

$$= \lambda^2 4\pi^2 \int_{t_0}^{t_1} dt \int_{t_0}^{t} dt' \left\{ \sum_\tau \tau \frac{\partial}{\partial J} \left(\nu\tau \cdot \mathfrak{A}_\tau \mathfrak{E}(t) \cdot \mathfrak{A}_{-\tau} \mathfrak{E}(t') \cdot e^{-2\pi i \nu\tau (t-t')} \right) \right\}.$$

Wegen der Symmetrie des Integranden in t, t' ergibt das

$$\overline{\Delta E^a} = \lambda^2 2\pi^2 \sum_\tau \tau \frac{\partial}{\partial J} \left(\nu\tau \left| \mathfrak{A}_\tau \mathfrak{e}(-\nu\tau) \right|^2 \right)$$

in Übereinstimmung mit Formel (7), § 3, I. Ebenso schnell können die Formeln (2), (3), § 4, I. mit (1) abgeleitet werden.

Die Bedeutung der verschiedenen Integrationsmethoden für die Störungsgleichungen ersieht man leicht am Beispiel der erzwungenen Schwingungen eines harmonischen Oszillators. Will man die Lösung darstellen als Superposition von Lösungen für den Fall periodischer äußerer Kräfte, so muß man die äußere Kraft darstellen durch ein Fourierintegral oder durch eine Fourierreihe. Im ersteren Falle entsteht eine Schwierigkeit durch die Nullstelle des Resonanznenners; man kann sie überwinden, indem man den Cauchyschen Hauptwert des die Lösung

formal darstellenden Integrals verwendet oder irgend einen anderen konvergenzerzeugenden Kunstgriff benutzt. Ein solches Verfahren ist in I. auf mehrfach periodische Systeme verallgemeinert worden. Planck ist zur Vermeidung der Konvergenzschwierigkeiten von der Darstellung der äußeren Kraft durch eine Fourierreihe ausgegangen. Die Durchführung der Rechnung macht dabei jedoch große Umständlichkeiten, auch dann, wenn man sich mit Planck auf inkohärente Strahlung beschränkt. Niessen und van Vleck haben das Plancksche Verfahren auf mehrfach periodische Systeme angewandt.

Man kann nun bekanntlich[1]) die erzwungenen Schwingungen eines Oszillators auch in einer anderen Form darstellen, nämlich durch die sogenannte d'Alembertsche Lösung. Daß man aus dieser die Energieabsorption des Oszillators unmittelbar ablesen kann, ist gelegentlich bereits von Hund[2]) bemerkt worden. Die Integrationen (1), (3), . . . können als Anwendung der d'Alembertschen Lösungsmethode angesehen werden. Eine ähnliche Integrationsmethode kann übrigens auch bei anderen Störungsproblemen angewandt werden.

---

[1]) Vgl. z. B. Courant-Hilbert, Methoden d. math. Physik, S. 227.
[2]) F. Hund, ZS. f. Phys. **13**, 241, 1923.

Multipletts im Spektrum des ionisierten Vanadiums[1]).

Von **W. F. Meggers** in Washington, D. C.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 9. Juni 1925.)

33 Multipletts des Vanadiumfunkenspektrums werden angegeben, die als Kombinationen von Quintett- und Triplettermen gedeutet werden. Weitaufgespaltene Terme mit azimutalen Quantenzahlen bis zu 6 (*H*-Terme) sind vorhanden. Obgleich das Spektrum des V II in Übereinstimmung mit dem Verschiebungssatz dem des Ti I sehr ähnelt, ist der Grundterm kein Triplett-*F*-, sondern ein Quintett-*F*-Term.

§ 1. Einleitung. Nach dem Verschiebungssatz muß das Funkenspektrum des Vanadiums den gleichen Charakter zeigen wie das Bogenspektrum des vorhergehenden Elements, des Titans, welches Termsysteme ungerader Multiplizität, Singuletts, Tripletts und Quintetts besitzt. In Übereinstimmung hiermit ließen sich vor einiger Zeit charakteristische Kombinationen von Triplett- und Quintettermen im Spektrum des V II auffinden[2]). Da inzwischen von H. N. Russell[3]) praktisch alle bekannten Linien des Ti I als Kombinationen von Termen der Multiplizität 1, 3 und 5 erkannt worden sind, schien es wünschenswert, die Untersuchung auch in V II zu vervollständigen, um mehr im einzelnen zu bestimmen, welche Ähnlichkeiten und Unterschiede zwischen diesen beiden Spektren bestehen.

Um dies zu erleichtern, war zuerst eine neue Liste der V-Funkenlinien nötig, die auf folgende Weise hergestellt wurde: Die Bogen- und Funkenspektren des Vanadiums wurden nebeneinander photographiert, die Linien gemessen und die Intensitäten der Linien in den beiden Lichtquellen verglichen. Werden nun die Belichtungszeiten so gewählt, daß die bekannten Bogenlinien in beiden Spektren mit ungefähr gleicher Intensität entwickelt sind, so können alle im Funken verstärkten oder neu erscheinenden Linien dem ionisierten Atom zugeschrieben werden. Auf diese Weise wurden im Intervall 2050 bis 6500 Å über 1200 Linien als zum Funkenspektrum gehörig erkannt. Obgleich die Mehrzahl dieser Linien noch nicht eingeordnet werden konnten, war es doch möglich, wohl

---

[1]) Veröffentlicht mit Erlaubnis des Direktors des Bureau of Standards.

[2]) W. F. Meggers, C. C. Kiess u. F. M. Walters, Journ. Opt. Soc. **9**, 355, 1924.

[3]) H. N. Russell, Astrophys. Journ. im Erscheinen. Verf. konnte dank der Freundlichkeit von Herrn Russell die Arbeit im Manuskript einsehen.

alle tieferen Terme des Triplett- und Quintettsystems festzustellen, welche die meisten starken Linien zum Endzustand haben. Einige Anzeichen sind vorhanden, daß auch Singulettkombinationen existieren; doch sind die relativen Termwerte dieses Systems nicht sichergestellt. Von den im folgenden angegebenen 33 Multipletts sind 20 Kombinationen von Triplett-, 6 von Quintettermen und 7 Interkombinationen.

Nützlich waren zur Erkennung dieser Liniengruppen noch Ludwigs[1]) Messungen der Wellenlängen, Kings[2]) Einordnung der Linien in Klassen je nach ihrem Erscheinen bei thermischer Anregung und Babcocks[3]) Beobachtungen des Zeemaneffektes. Ungefähr 200 der von Ludwig im Vanadiumbogen gemessenen Linien sind in Wirklichkeit Funkenlinien und sind in den folgenden Tabellen wegen ihrer großen Genauigkeit angeführt. Denn je genauer die Werte der Wellenlängen, desto geringer auch die Schwankungen in den Werten der konstanten Frequenzdifferenzen, welche besonders beim Fehlen anderer Beobachtungsdaten wichtige Kriterien für die Realität der Terme und Kombinationen bilden. Alle Wellenlängen oberhalb 2800 Å sind darum nach Ludwig mit drei Dezimalstellen angegeben; alle übrigen sind Messungen des Verfassers. Außerdem wurden neue Intensitätsschätzungen des Verfassers benutzt, da die früheren Schätzungen im allgemeinen eine zu enge Skale haben, um mehr als nur sehr qualitative Intensitätsbeziehungen zum Ausdruck zu bringen. Diese Intensitäten erstrecken sich von 1 für die schwächsten bis 100 für die stärksten Linien im Spektrum, denn es ist wünschenswert, eine ausgedehntere Intensitätskale anzuwenden, seitdem quantitative Messungen gezeigt haben, daß in solchen Multipletts, wie wir sie unten behandeln werden, die stärkste Linie in Wirklichkeit hundertmal intensiver sein kann als die schwächste.

Dieselben starken Funkenlinien, die so leicht im Bogen angeregt werden, sind auch von King in seinem Vakuumofen beobachtet worden. Die am leichtesten angeregten Funkenlinien erscheinen zuerst, wenn die Temperatur des Ofens 2200° erreicht, so daß King dieselben zu Klasse III rechnet. Die meisten übrigen im Ofen auftretenden Linien des ionisierten Vanadiums werden den Klassen IV oder V zugeschrieben, doch scheint keine sehr scharfe Teilung zwischen diesen Klassen zu sein.

Die Zeemaneffekte vieler der hier eingeordneten Linien besonders oberhalb 3000 Å sind von Herrn Babcock gemessen und dem Verfasser

[1]) A. Ludwig, ZS. f. wiss. Photogr. **16**, 157, 1917.
[2]) A. S. King, Astr. Journ. **41**, 86, 1915; ebenda **60**, 282, 1924.
[3]) H. D. Babcock, ungedruckt.

freundlichst im Manuskript zur Verfügung gestellt worden, wodurch eine Bestätigung der meisten Terme ermöglicht wurde. Diese Resultate werden im folgenden nicht angeführt; es möge nur erwähnt werden, daß die meisten der erkannten Terme normale Landésche Aufspaltungsfaktoren zeigen; doch sind, wie mit Sicherheit festgestellt werden konnte, einige höhere Niveaus vorhanden, deren g-Werte kleine Abweichungen von den theoretischen zeigen.

Wir benutzen im folgenden die modifizierte Sommerfeldsche[1]) Bezeichnungsweise, welche nunmehr von vielen Spektroskopikern für zukünftigen Gebrauch in Multiplettspektren angenommen worden ist[2]). Die Terme mit den Azimutalquanten $k = 1, 2, 3 \ldots$ werden stets mit großen Buchstaben geschrieben: $S, P, D, F, G, H \ldots$, wobei, um zwischen den verschiedenen Niveaus eines vielfachen Terms zu unterscheiden, die innere Quantenzahl j als Index angehängt wird. Ferner erhalten die Termsymbole einen oberen Index, der das Seriensystem ausdrückt, sowie einen Akzent, wenn sie zu den „gestrichenen" Termen[3]) gehören. Da von jeder so charakterisierten Termart aber stets mehrere[4]), nicht serienformende, „verschobene" Terme[5]) vorkommen, wird vor das Termsymbol der Buchstabe $a, b, c \ldots$ gesetzt, je nachdem es sich um den 1., 2., 3.... Term handelt; die Buchstaben $a, b, c \ldots$ stehen also an Stelle der Laufzahlen und können später, wenn es gelingen sollte, die „verschobenen" Termsequenzen in Parallelserien aufzulösen, durch jene ersetzt werden.

§ 2. Die Multipletts. Wir bringen in den folgenden Tabellen die gefundenen Liniengruppen, zuerst die Kombinationen des Quintett-, dann die des Triplettsystems und schließlich die Interkombinationen. Da sich in § 4 eine Tabelle sämtlicher klassifizierter Linien des V II findet, sind in den Multiplettschemata nur die Wellenzahlen der Linien (aufs Vakuum reduziert) sowie ihre Intensitäten angegeben. Ist die Intensität einer Kombination so gering, daß die Linie nicht beobachtet wurde, so ist nur die berechnete Wellenzahl angegeben; ist die Funkenlinie durch eine starke Bogenlinie verdeckt, so ist hinter der Wellenzahl (?) zugefügt. Am Kopfe der Tabelle sind der tiefere, an der linken Seite der höhere Term mit ihren Schwingungsdifferenzen $\Delta\nu$ angegeben.

---

[1]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 8. Kap.

[2]) Zuerst mitgeteilt von H. N. Russell und F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 38, 1925; vgl. besonders S. 64 ff.

[3]) O. Laporte, ZS. f. Phys. **23**, 135, 1924.

[4]) Das Ti-Spektrum z. B. besitzt nach Russell 15 nahe beieinander liegende ^3D-Terme.

[5]) H. Gieseler und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **25**, 165, 1924.

a) Das Quintettsystem.

	$^5F_5$	194,50	$^5F_4$	159,46	$^5F_3$	121,74	$^5F_2$	82,17	$^5F_1$	
$^5D_4$	34368,27 (30)		34562,57 (15)		34721,93 (5)					Nr. 1
10,50										
$^5D_3$			34552,22 (25)		34711,47 (10)		34833,18 (4)			
151,50										
$^5D_2$					34560,08 (20)		34681,77 (10)		34763,82 (3)	
109,60										
$^5D_1$							34572,18 (15)		34654,34 (10)	
58,00										
$^5D_0$									34596,33 (10)	
$^5\overline{F}_5$	34189,47 (30)		34384,11 (15)							Nr. 2
201,94										
$^5\overline{F}_4$	33987,60 (20)		34182,11 (25)		34341,77 (12)					
$^5\overline{F}_3$			—		—		—			
$^5\overline{F}_2$					—		—			
$^5\overline{F}_1$							—		—	
$^5G_6$	32320,76 (100)									
290,47										Nr. 3
$^5G_5$	32030,29 (25)		32224,82 (80)							
246,55										
$^5G_4$	31783,76		31978,27 (25)		32137,71 (70)					
200,82										
$^5G_3$			31777,43 (4)		31936,91 (30)		32058,65 (60)			
152,98										
$^5G_2$					31783,86 (6)		31905,67 (25)		31987,84 (50)	

	$^5P_3$	147,03	$^5P_2$	83,00	$^5P_1$	
$^5S_2$	35989,90 (7)		36136,79 (6)		36219,62 (4)	Nr. 4
$^5\overline{P}_3$	33310,27 (30)		33457,27 (10)			Nr. 5
171,99						
$^5\overline{P}_2$	33138,25 (15)		33285,31 (15)		33368,25 (9)	
125,48						
$^5\overline{P}_1$			33159,77 (15)		33242,82 (4)	
$^5D_4$	23789,58 (35)					Nr. 6
10,50						
$^5D_3$	23779,09 (8)		23925,96 (10)			
151,50						
$^5D_2$	23627,61 (2)		23774,09 (x)		23857,38 (4)	
109,60						
$^5D_1$			23664,82 (3)		23747,42 (12)	
58,00						
$^5D_0$					23689,78 (4)	

Die am meisten ins Auge fallende Gruppe von Vanadiumfunkenlinien liegt zwischen λ 3093,09 und λ 3145,98 Å; die Linie λ 3093 ist die stärkste Linie des Spektrums und ist von de Gramont[1]) schon früher empirisch als „raie ultime" unter den Funkenlinien erkannt worden. Mit Hilfe der Intensitäts- und Intervallregel, sowie der verfügbaren Zeemaneffekte wurde ein aus 12 Linien bestehendes Multiplett konstruiert, das sich als Kombination eines tieferen Quintett-*F*- mit einem Quintett-*G*-Term herausstellte: ${}^5F_i - {}^5G_j$. Es ist eine allgemeine Erfahrung in der Analyse der Komplexspektren, daß man stets nach Auffinden eines Multipletts mit $\Delta k = -1$ zwei andere Kombinationen des tieferen Terms zu erwarten hat, für welche $\Delta k = 0$ und $= +1$ ist. Zwei Gruppen zwischen 2907 und 2958 Å sowie zwischen 2870 und 2909 Å wurden für diese Kombination ${}^5F - {}^5\overline{F}$ und ${}^5F - {}^5D$ gehalten. Erstere wurde früher zusammen mit dem ${}^5F - {}^5G$ Multiplett publiziert[2]), während die Kombination ${}^5F - {}^5D$ wegen befremdender Verletzung der Intervallregel im *D*-Term zurück-

b) Das Triplettsystem.

	$a\,{}^3F_4$	255,82	$a\,{}^3F_3$	201,70	$a\,{}^3F_2$	
$a\,{}^3D_3$	27821,46 (30)		28077,28 (5)		28279,02	Nr. 7
245,68						
$a\,{}^3D_2$			27831,63 (30)		28033,29 (8)	
184,22						
$a\,{}^3D_1$					27849,16 (30)	
$b\,{}^3D_3$	28107,16 (40)		28362,98 (8)		28564,76 (2)	Nr. 8
163,87						
$b\,{}^3D_2$			28199,10 (30)		28400,80 (7)	
86,50						
$b\,{}^3D_1$					28314,32 (25)	
${}^3\overline{F}_4$	31332,18 (30)		31588,09 (b)			Nr. 9
234,56						
${}^3\overline{F}_3$	31097,65 (10)		31353,47 (25)		31555,17 (5)	
193,80						
${}^3\overline{F}_2$			31159,67 (10)		31361,37 (20)	
${}^3G_5$	30515,07 (70)					Nr. 10
209,12						
${}^3G_4$	30305,93 (10)		30561,74 (60)			
169,65						
${}^3G_3$	30136,26		30392,06 (7)		30593,73 (50)	

[1]) A. de Gramont, C. R. **171**, 1106, 1920.
[2]) Meggers, Kiess und Walters, loc. cit.

	$b\,^3F_4$	66,24	$b\,^3F_3$	51,82	$b\,^3F_2$	
$a\,^3D_3$	23310,4 (2)		23376,69		23428,51	Nr. 11
245,58						
$a\,^3D_2$			23130,83 (2)		23182,83	
184,22						
$a\,^3D_1$					22998,50 (2)	
$b\,^3D_3$	23596,13 (3)		23662,42		23714,24	Nr. 12
163,87						
$b\,^3D_2$			23498,4 (3)		23550,37	
86,50						
$b\,^3D_1$					23463,5 (3)	
$^3\overline{F}_4$	26821,13 (35)		26887,38 (3)			Nr. 13
234,56						
$^3\overline{F}_3$	26586,59 (6)		26652,82 (25)		26704,64 (3)	
193,80						
$^3\overline{F}_2$			26459,02 (5)		26510,83 (20)	
$^3G_5$	26003,98 (?)					Nr. 14
209,12						
$^3G_4$	25795,1 (1)		25860,91 (1)			
169,65						
$^3G_3$	25625,21		25691,45		25743,27	

	$^3P_2$	393,50	$^3P_1$	219,40	$^3P_0$	
$^3S_1$	46553,03 (25)		46946,42 (15)		47166,10 (5)	Nr. 15
$^3\overline{P}_2$	39215,0 (10)		39608,3 (7)			Nr. 16
384,3						
$^3\overline{P}_1$	38830,6 (6)		39224,1 (4)		39443,5 (6)	
$^3\overline{P}_0$			—			
$a\,^3D_3$	25010,96 (15)					Nr. 17
245,68						
$a\,^3D_2$	24765,30 (9)		25158,76 (15)			
184,22						
$a\,^3D_1$	24581,04 (2)		24974,54 (10)		25193,91 (15)	
$b\,^3D_3$	25296,70 (40)					Nr. 18
163,87						
$b\,^3D_2$	25132,84 (10)		25526,34 (20)			
86,50						
$b\,^3D_1$	25046,15 (1)		25439,82 (5)		25659,15 (10)	

	$a\,^3\overline{G}_5$	99,56	$a\,^3\overline{G}_4$	94,26	$a\,^3\overline{G}_3$	
$^3\overline{F}_4$	25774,31 (35)		25873,89 (7)		25968,29	Nr. 19
234,56						
$^3\overline{F}_3$			25639,46 (25)		25733,76 (6)	
193,80						
$^3\overline{F}_2$					25539,95 (20)	
$^3G_5$	24957,32 (60)		25056,81 (4)			Nr. 20
209,12						
$^3G_4$	24748,14 (4)		24847,76 (50)		24941,97 (4)	
169,65						
$^3G_3$			24678,08 (?)		24772,35 (40)	
$^3\overline{H}_6$	32952,21 (30)					Nr. 21
310,70						
$^3\overline{H}_5$	32641,43 (3)		32741,05 (25)			
240,75						
$^3\overline{H}_4$	32400,75		32500,25 (4)		32594,53 (25)	

	$b\,^3\overline{G}_5$	111,33	$b\,^3\overline{G}_4$	80,40	$b\,^3\overline{G}_3$	
$^3\overline{F}_4$	23897,05 (35)		24008,43 (5)		24088,99	Nr. 22
234,56						
$^3\overline{F}_3$			23774,09 (30 — x)		23854,45 (3)	
193,80						
$^3\overline{F}_2$					23660,69 (20)	
$^3G_5$	23079,90 (2)		23191,41			Nr. 23
209,12						
$^3G_4$	22870,96		22982,22 (2)		23062,69	
169,65						
$^3G_3$			22812,64		22892,86 (2)	
$^3\overline{H}_6$	31074,89 (30)					Nr. 24
310,70						
$^3\overline{H}_5$	30764,34 (8)		30875,62 (25)			
240,75						
$^3\overline{H}_4$	30523,54		30634,92 (6)		30715,37 (25)	

	$^3S_1$	
$^3P_2$	23622,60 (15)	Nr. 25
258,76		
$^3P_1$	23363,84 (15)	
120,80		
$^3P_0$	23243,04 (7)	

	$^3S_1$	
$^3P_2$	33048,52 (7)	Nr. 26
33,58		
$^3P_1$	33014,94 (7)	
16,46		
$^3P_0$	32998,48 (3)	

gehalten wurde. Doch konnte gerade dieser D-Term inzwischen an anderen Kombinationen geprüft werden, während von dem $\overline{F}$-Term nur die Niveaus mit den inneren Quantenzahlen 4 und 5 reell zu sein scheinen. Der $^5\overline{F}$-Term konnte nicht vervollständigt werden, besonders wegen des unglücklichen Zufalls, daß zwei Triplett-D-Terme mit 6 Niveaus gerade dahin zu liegen kommen, wo die übrigen Teile von $^5\overline{F}$ zu erwarten wären.

Der tiefliegende ^5P-Term wurde durch seine Kombination mit ^5D, der $^5\overline{P}$-Term aus dem Multiplett $^5P - {}^5\overline{P}$ gefunden, wobei einige der Linien mit Sicherheit aus ihren Zeemanaufspaltungen erkannt wurden. Das hochliegende $^5S_2$-Niveau ist nur durch die in $^5P_j - {}^5S_2$ auftretenden Aufspaltungen ΔP bemerkt worden.

Erwähnt sei noch, daß unsere sechs Quintettmultipletts getreue Analoga eines ähnlichen Systems im Titanbogenspektrums sind. Auf diese Ähnlichkeit werden wir noch beim Vergleich von Ti I und V II zurückkommen.

Die Zusammenordnung einiger der Triplettniveaus zu Termen bereitete beträchtliche Schwierigkeiten, da so häufig Terme durchaus gleichen Charakters enge Paare bilden, wie z. B. $a\,^3D$, $b\,^3D$; $a\,^3F$, $b\,^3F$; $a\,^3\overline{G}$ und $b\,^3\overline{G}$. In solchen Fällen liegen dann auch die Kombinationen übereinander. Die hier gegebenen Zuordnungen der Quantenzahlen zu den Teilniveaus sind fast alle durch Zeemaneffekte gestützt; daß die Teilniveaus richtig zusammengeordnet sind, ist durch die Intervallregel wahrscheinlich gemacht. Nur für den $^3S_1$-Term und den unvollständigen $^3\overline{P}$-Term liegen keine anderen Beweise vor wie die Intensitätsregel und die ^3P-Termaufspaltungen. Die in Nr. 25 und 26 mitgeteilten (SP)-Tripletts wurden aus den Zeemaneffekten ihrer Linien erkannt; die zugehörigen Terme konnten nicht mit den übrigen in Verbindung gebracht werden.

c) Interkombinationen zwischen Quintett- und Triplettsystem.

	$^5P_3$	147,03	$^5P_2$	83,00	$^5P_1$	
$a\,^3D_3$	23177,71 (1)		23324,54 (2)			Nr. 27
245,68						
$a\,^3D_2$	22931,93		23078,91 (1)		23161,93 (1)	
184,22						
$a\,^3D_1$			22894,74		22977,74	
$b\,^3D_3$	23463,49 (3)		23610,29 (2)			Nr. 28
163,87						
$b\,^3D_2$	23299,47		23446,50 (2)		23529,40 (1)	
86,50						
$b\,^3D_1$			23360,00		23443,20 (1)	

	$^5F_5$	194,50	$^5F_4$	159,46	$^5F_3$	121,74	$^5F_2$	82,17	$^5F_1$	
$a\,^3D_3$	—		33950,67 (35)		34110,27 (25)		34232,09 (10)			Nr. 29
245,68										
$a\,^3D_2$					33864,56 (25)		33986,32 (15)		34068,47 (8)	
184,22										
$a\,^3D_1$							33802,19 (12)		33884,52 (10)	
$b\,^3D_3$	—		34236,66 (10)		34396,17 (15)		34517,72 (10)			Nr. 30
163,87										
$b\,^3D_2$					34232,09 (10)		34353,98 (10)		34436,13 (10)	
86,50										
$b\,^3D_1$							34267,42 (8)		34349,69 (10)	

	$a\,^3F_4$	255,82	$a\,^3F_3$	201,70	$a\,^3F_2$	
$^5D_4$	28433,30 (2)		28689,26 (1)			Nr. 31
10,50						
$^5D_3$	28422,76 (30)		28678,59 (9)		28880,53 (1)	
151,50						
$^5D_2$			28527,09 (15)		28728,79 (5)	
109,60						
$^5D_1$					28619,15 (6)	
58,00						
$^5D_0$					—	
$^5\bar{F}_4$	28254,71 (3)					Nr. 32
201,94						
$^5\bar{F}_4$	28053,08		28308,77 (1)			

	$^3P_2$	393,50	$^3P_1$	219,40	$^3P_0$	
$^5D_4$						Nr. 33
10,50						
$^5D_3$	25612,37 (25)					
151,50						
$^5D_2$	25460,71 (2)		25854,15 (5)			
109,60						
$^5D_1$	25351,14		25744,33 (1)		25963,88 (1)	
58,00						
$^5D_0$			25686,64		25906,04	

Zwischen dem Triplett- und dem Quintettsystem kommen einige Kombinationen vor, die die Terme $a\,^3F$ und ^5F als die tiefsten Terme ihrer Systeme zum Endzustand haben. Die Aufspaltungen von $a\,^3F$ und ^5D sowie einige Zeemaneffekte führten zur Identifizierung einer Gruppe von starken Linien zwischen 3462 und 3517 Å als Kombination $a\,^3F_i - {}^5D_j$. Damit waren die Termwerte beider Systeme relativ zueinander festgelegt, und das Kombinationsprinzip lieferte automatisch die übrigen Multipletts.

Vielleicht die stärksten Interkombinationslinien sind die der Multipletts $^5F - a^3D$ und $^5F - b^3D$. Sie liegen zwischen 2920 und 2958 Å bzw. 2896 und 2920 Å; zwar sind keine zuverlässigen Zeemaneffektbeobachtungen vorhanden, doch kann hier kaum Zweifel sein, daß unsere quantentheoretische Deutung richtig ist. Das obige Multiplett $^5F - a^3D$ war in der früher publizierten Kombination $^5F - a\,^5\overline{F}$ enthalten; doch sind die Intensitätsschätzungen des Verfassers zugunsten der Deutung $^5F - a^3D$. Die zwei übrigen Teilniveaus von $^5\overline{F}$ kombinieren mit a^3F' wie in Nr. 32 zu sehen ist.

§ 3. Das Niveauschema. Nachdem in § 2 die Kombinationen aller Terme angegeben worden sind, können nunmehr mit Hilfe des Kombinationsprinzips die relativen Termwerte berechnet (Tabelle in § 4) und in ein Termschema eingetragen werden. Auf vertikalen Geraden sind die S, P, $\overline{P}$, $\overline{D}$, D, ... -Terme ihrer Größe nach eingezeichnet und je nach ihren Kombinationen durch Linien verbunden, so daß die Projektionen auf die Vertikale direkt den Frequenzen der Multipletts proportional werden. Die Terme des Triplettsystems sind durch Dreiecke, die des Quintettsystems durch Kreise gekennzeichnet.

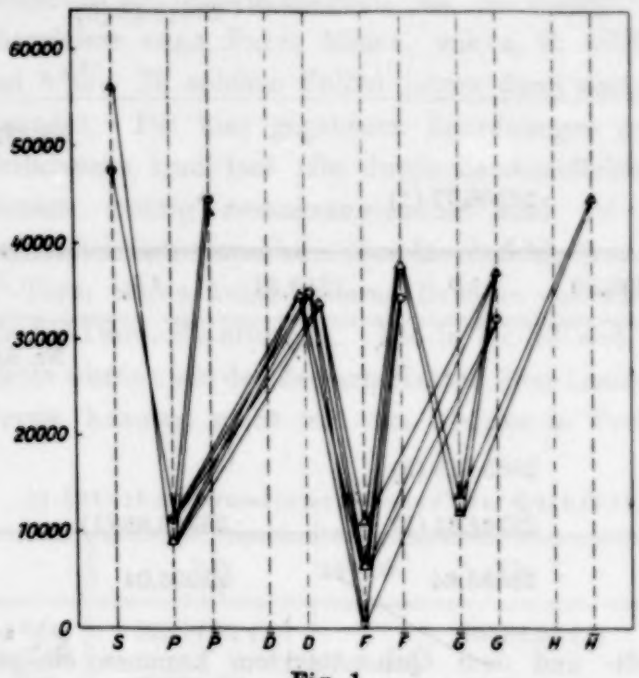
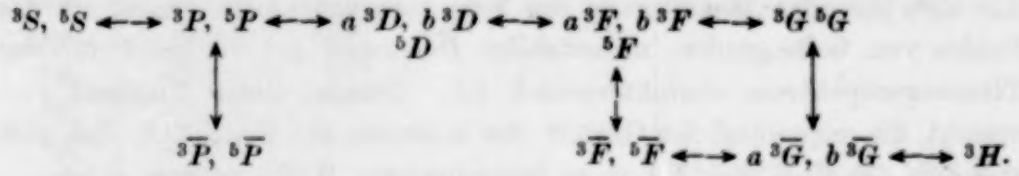


Fig. 1.

Wir haben ferner nach Laporte[1]) prinzipiell zwischen gestrichenen und ungestrichenen Termen unterschieden, wobei wir dessen Auswahlprinzip benutzten, daß bei Kombinationen im gestrichenen oder ungestrichenen System $\Delta k = \pm 1$, bei Kombinationen zwischen beiden Systemen $\Delta k = 0$ sein muß. Wir können dann alle unsere Terme in

[1]) O. Laporte, ZS. f. Phys. **23**, 135, 1924. Vgl. auch H. N. Russell, Science **59**, 512, 1924.

das folgende Schema einordnen, worin die erlaubten Kombinationen durch vertikale und horizontale Verbindungslinien dargestellt sind:


$^3S, {}^5S \longleftrightarrow {}^3P, {}^5P \longleftrightarrow a\,{}^3D, b\,{}^3D, {}^5D \longleftrightarrow a\,{}^3F, b\,{}^3F, {}^5F \longleftrightarrow {}^3G\,{}^5G$
$^3\overline{P}, {}^5\overline{P}$
$^3\overline{F}, {}^5\overline{F} \longleftrightarrow a\,{}^3\overline{G}, b\,{}^3\overline{G} \longleftrightarrow {}^3H.$

Besonders fällt das Fehlen von $\overline{D}$-Termen auf, worauf wir später noch zu sprechen kommen. Sodann überrascht das Vorkommen von Termen mit den höchsten Azimutalquanten $k = 5$ und 6. Weitaufgespaltene Überbergmannterme sind in V I und Fe I bekannt; doch hier haben wir sogar einen „Über-überbergmannterm" H. Es ist schon öfters betont worden, daß in den komplizierten Metallspektren diesen Termen sicherlich eine gänzlich andere modellmäßige Deutung zukommt, wie den von Paschen und Fowler in den Funkenspektren von Al und Si gefundenen wasserstoffähnlichen Überbergmanntermen. Denn erstens treten unsere G- und H-Terme mit den gleichen Aufspaltungen auf wie P- oder D-Terme ($\Delta^3\overline{H} = 241$ und $311\,\mathrm{cm}^{-1}$), und zweitens liegen sie ebenso tief, wie diejenigen kleinerer Azimutalquanten (z. B. ist $a\,^3G$ nur $12\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$ von dem Grundterm entfernt).

Bemerkenswert ist ferner das Vorkommen nahe beieinander liegender, verschobener Terme mit gleichen Quantenzahlen r und k, die natürlich nicht zur selben Serie gehören können, sondern sich wahrscheinlich in der Struktur des Rumpfes unterscheiden. Vielleicht sind im Zusammenhang hiermit die folgenden Feststellungen von Interesse: Das Termpaar a^3F und b^3F kombiniert ungefähr gleich intensiv mit $a^3\overline{F}$ mit den beiden ^3D-Termen und mit ^3G kombiniert jedoch nur a^3F in Linien großer Intensität, während von den Kombinationen $b^3F - {}^3D$ und $b^3F - {}^3G$ nur die Hauptlinien und auch diese nur als sehr schwache Linien beobachtet sind. Ähnlich kombiniert auch das Termpaar $a^3\overline{G}$ und $b^3\overline{G}$ gleichstark mit $^3\overline{H}$ und $^3\overline{F}$, während $a^3\overline{G} - {}^3G$ vielmal stärker ist als $b^3\overline{G} - {}^3G$, von welcher Liniengruppe nur die Hauptlinien mit $j \to j$ auftreten.

Beim Vergleich der Termschemata von V II und Ti I [1]) zeigt sich, daß die vom Verschiebungssatz geforderte qualitative Ähnlichkeit tatsächlich in weitgehendem Maße existiert. In beiden Spektren treten als

[1]) Wegen eines Niveauschemas von Ti siehe z. B. C. C. Kiess u. H. K. Kiess, Journ. Opt. Soc. Am. 8, 607, 1924, S. 642 oder H. Gieseler u. W. Grotrian, ZS. f. Phys. 25, 342, 1924, S. 360.

charakteristische Kennzeichen tiefliegende F-, P- und $\overline{G}$-Terme auf, die mit höherliegenden Termen vom Typus S, $\overline{P}$, D, $\overline{F}$, G kombinieren [1]). Als eine besondere Bestätigung des Verschiebungsgesetzes sehen wir das Fehlen von tiefliegenden, metastabilen $\overline{D}$-Termen an, das auch für das Titanbogenspektrum charakteristisch ist. Gerade dieser Umstand verursacht die eigentümliche Gestalt des Schemas auf Seite 519, das sich von dem des Fe I oder V I in so bezeichnender Weise unterscheidet.

Ferner sei bemerkt, daß unsere Quintetterme die genauen Analoga einer Gruppe von Quintettermen des Ti I-Spektrum sind. Natürlich besitzen die Funkenterme bedeutend größere Aufspaltungen und sind weiter voneinander entfernt, so daß die resultierenden Kombinationen ins Ultraviolett verschoben sind, doch ist bemerkenswerterweise das Verhältnis der Frequenzen homologer Linien in Funken- und Bogenspektrum nahezu konstant und gleich 1,60. Dies führte z. B. zur Erkennung des $^5S_2$-Terms.

Dagegen haben wir keine so vollständige Korrespondenz der Triplettsysteme in Ti I und V II. So z. B. ist in Ti der Abstand der beiden tiefen F-Terme $a^3F - b^3F = 12000\,\mathrm{cm}^{-1}$, in V II jedoch nur $4800\,\mathrm{cm}^{-1}$. Und dies hat gerade zur Folge, daß der ^5F-Term tiefer rückt als der a^3F und so zum Grundterm des Spektrums wird. Die spektroskopische Magnetonenzahl $\mu = j \cdot g$ des V^+-Ions wird dann gleich Null, während nach der Sommerfeldschen Kurve der paramagnetischen Magnetonenzahlen [2]) von Null verschiedene Werte zu erwarten wären (Mn^{+++} und Cr^{++} haben $\mu = 4$).

Es ist hier zum ersten Male der Nachweis erbracht, daß der Normalzustand eines Atoms beim Übergang zum ionisierten Nachbaratom sich ändern kann. Die Art dieser Änderung ist in Übereinstimmung mit einer von Catalán aufgestellten Regel [3]). Dem zuerst angeregten Multiplett [4]) des Ti I

$$a^3F - a^5G, \qquad \lambda\,6258 - 6403\,\text{Å}$$

entspricht nunmehr in V II die Gruppe

$$^5F - {}^5G, \qquad \lambda\,3093 - 3146\,\text{Å},$$

---

[1]) Auf die Verwandtschaften von $S, \overline{P}, D, \overline{F}$ ... einerseits und $P, \overline{D}, F, \overline{G}$ ... andererseits wurde zuerst von H. N. Russell, Science **59**, 512, 1924, aufmerksam gemacht.

[2]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 643.

[3]) M. A. Catalán, Münchener Akad. Februar 1925.

[4]) Vgl. hierzu eine demnächst im Journ. Opt. Soc. Amer. erscheinende Note von O. Laporte und dem Verf.

Bezeichn.	Termgröße	Aufspaltungen			Kombinierende Terme
$^5F_1$	00,00				^5D, $^5\overline{F}$, ^5G, $a\,^3D$, $b\,^3D$
		82,17			
$^5F_2$	82,17				
		121,74			
$^5F_3$	203,91				
		159,46			
$^5F_4$	363,37				
		194,50			
$^5F_5$	557,87				$a\,^3D$, $b\,^3D$, $^3\overline{F}$, ^3G, ^5D, $^5\overline{F}$, ^5G
$a\,^3F_2$	6035,12				
		201,70			
$a\,^3F_3$	6236,82				
		255,82			
$a\,^3F_4$	6492,64				^3S, $^3\overline{P}$, $a\,^3D$, $b\,^3D$, ^5D
$^3P_0$	8690,30				
		219,40			
$^3P_1$	8909,70				
		393,50			
$^3P_2$	9303,20				
$b\,^3F_2$	10885,63				$a\,^3D$, $b\,^3D$, $^3\overline{F}$, ^3G
$^5P_1$	10906,50	51,82			^5S, $^5\overline{P}$, ^5D, $a\,^3D$, $b\,^3D$
$b\,^3F_3$	10937,45		83,00		
$^5P_2$	10989,50	66,24			
$b\,^3F_4$	11003,69		147,03		
$^5P_3$	11136,53				
$a\,^3\overline{G}_3$	11856,56				$^3\overline{F}$, ^3G, $^3\overline{H}$
		94,26			
$a\,^3\overline{G}_4$	11950,82				
		99,56			
$a\,^3\overline{G}_5$	12050.38				
$b\,^3\overline{G}_3$	13735,86				$^3\overline{F}$, ^3G, $^3\overline{H}$
		80,40			
$b\,^3\overline{G}_4$	13816,26				
		111,33			
$b\,^3\overline{G}_5$	13927,59				
$^5G_2$	31987,83				^5F, $a\,^3F$
		152,98			
$^5G_3$	32140,81				
		200,82			
$^5G_4$	32341,63				
		246,55			
$^5G_5$	32588,18				
		290,47			
$^5G_6$	32878,65				
$a\,^3D_1$	33884,24				^3P, $a\,^3F$, $b\,^3F$
		184,22			
$a\,^3D_2$	34068,46				
		245,68			
$a\,^3D_3$	34314,14				
$b\,^3D_1$	34349,50				^3P, $a\,^3F$, $b\,^3F$
		86,50			
$b\,^3D_2$	34436,00				
$^5\overline{F}_4$	34545,72	163,87			^5F, $a\,^3F$
$^5D_0$	34596,34				^5P, ^5F, ^3P, $a\,^3F$
$b\,^3D_3$	34599,87		201,94	58,00	
$^5D_1$	34654,34				
$^5\overline{F}_5$	34747,66			109,60	
$^5D_2$	34763,94				
				151,50	
$^5D_3$	34915,44			10,50	
$^5D_4$	34925,94				
$^3G_3$	36628,90				$a\,^3F$, $b\,^3F$, $a\,^3\overline{G}$, $b\,^3\overline{G}$
		169,65			
$^3G_4$	36798,55				
		209,12			
$^3G_5$	37007,67				

Bezeichn.	Termgröße	Aufspaltungen	Kombinierende Terme
$^3\overline{F}_2$	37396,49		$a\,^3F$, $b\,^3F$, $a\,^3\overline{G}$, $b\,^3\overline{G}$
		193,80	
$^3\overline{F}_3$	37590,29		
		234,56	
$^3\overline{F}_4$	37824,85		
$^3\overline{P}_1$	43133,8		^3P
		384,3	
$^3\overline{P}_2$	43518,1		
$^5\overline{P}_1$	44149,28		^5P
		125,48	
$^5\overline{P}_2$	44274,76		
		171,99	
$^5\overline{P}_3$	44446,75		
$^3\overline{H}_4$	44451,13		$a\,^3\overline{G}$, $b\,^3\overline{G}$
		240,75	
$^3\overline{H}_5$	44691,88		
		310,70	
$^3\overline{H}_6$	45002,58		
$^5S_2$	47126,3		^5P
$^3S_1$	55856,2		^3P

die die stärksten Linien des Spektrums enthält (Anregungsspannung 3,96 Volt).

§ 4. a) In der vorstehenden Tabelle sind alle gefundenen Terme und ihre Niveaus angegeben, bezogen auf $^5F_1 = 0$. Den Termen mit den größten Werten sind dann die kleinsten Zahlen zugeordnet. Zwischen den einzelnen Niveaus finden sich ferner die in den Multipletts auftretenden $\Delta\nu$.

Term	$\Delta\nu$	Beob. Int.-Prop.	Theor. Int.-Prop.
^3P	16,46 : 33,58	1,0 : 2,0	
^3P	120.80 : 258,76	0,9 : 2,0	1 : 2
^3P	219,40 : 393,50	1,1 : 2,0	
$a\,^3D$	184,22 : 245,68	2,2 : 3,0	2 : 3
$b\,^3D$	86,50 : 163,87	1,6 : 3,0	
$a\,^3F$	201,70 : 255,82	3,2 : 4,0	
$b\,^3F$	51,82 : 66,24	3,1 : 4,0	3 : 4
$^3\overline{F}$	193,80 : 234,56	3,3 : 4,0	
^3G	169,65 : 209,12	4,0 : 5,0	
$a\,^3\overline{G}$	94,26 : 99,56	4,7 : 5,0	4 : 5
$b\,^3\overline{G}$	80,40 : 111,33	3,6 : 5,0	
$^3\overline{H}$	240,75 : 310,70	4,7 : 6,0	5 : 6
^5P	83,00 : 107,03	2,3 : 3,0	2 : 3
$^5\overline{P}$	125,48 : 171,99	2,2 : 3,0	
^5D	58,0 : 109,6 : 151 5 : 10,5	1,1 : 2,2 : 3,0 : ?	1 : 2 : 3 : 4
^5F	82,2 : 121,7 : 159,5 : 194,5	2,1 : 3,1 : 4,1 : 5,0	2 : 3 : 4 : 5
^5G	153,0 : 200,8 : 246,6 : 290,5	3,2 : 4,1 : 5,1 : 6,0	3 : 4 : 5 : 6

Multipletts	Kombination	Wellenlänge	Frequenz	Intensität	Temperaturklasse
15	$^3P_0 - {}^3S_1$	2119,494	47166,10	5	—
15	$^3P_1 - {}^3S_1$	2129,414	46946,42	15	—
15	$^3P_2 - {}^3S_1$	2147,410	46553,03	25	—
16	$^3P_1 - {}^3\overline{P}_2$	2523,966	39608,28	7	—
16	$^3P_0 - {}^3\overline{P}_1$	34,508	443,53	6	—
16	$^3P_1 - {}^3\overline{P}_1$	48,685	224,15	4	—
16	$^3P_2 - {}^3\overline{P}_2$	49,275	39215,07	10	—
16	$^3P_2 - {}^3\overline{P}_1$	2574,520	38830,58	6	—
4	$^5P_1 - {}^5S_2$	2760,121	36219,62	4	V E
4	$^5P_2 - {}^5S_2$	66,448	36136,79	6	IV E
4	$^5P_3 - {}^5S_2$	2777,740	35989,90	7	IV
1	$^5F_2 - {}^5D_3$	2869,987	34833,18	4	IV
1	$^5F_1 - {}^5D_2$	75,711	763,82	3	V E
1	$^5F_3 - {}^5D_4$	79,181	721,93	5	V E
1	$^5F_3 - {}^5D_3$	80,049	711,47	10	V E
1	$^5F_2 - {}^5D_2$	82,518	681,77	10	V E
1	$^5F_1 - {}^5D_1$	84,798	654,34	10	V E
1	$^5F_1 - {}^5D_0$	89,635	596,33	10	V E
1	$^5F_2 - {}^5D_1$	91,654	572,18	15	IV E
1	$^5F_4 - {}^5D_4$	92,458	562,57	15	V E
1	$^5F_3 - {}^5D_2$	92,667	560,08	20	IV E
1	$^5F_4 - {}^5D_3$	93,324	552,22	25	IV E
30	$^5F_2 - b\,{}^3D_3$	2896,216	517,72	10	V E
30	$^5F_1 - b\,{}^3D_2$	2903,079	436,13	10	V E
30	$^5F_3 - b\,{}^3D_3$	06,452	396,17	15	IV E
2	$^5F_4 - {}^5\overline{F}_5$	07,470	384,11	15	IV E
1	$^5F_5 - {}^5D_4$	08,810	368,27	30	IV E
30	$^5F_2 - b\,{}^3D_2$	10,021	353,98	10	IV E
30	$^5F_1 - b\,{}^3D_1$	10,385	349,69	10	II E?
2	$^5F_3 - {}^5\overline{F}_4$	11,056	341,77	12	IV E
30	$^5F_2 - b\,{}^3D_1$	17,371	267,42	8	V E
30	$^5F_4 - b\,{}^3D_3$	19,994	236,66	10	V E
29	$^5F_3 - b\,{}^3D_2$	20,384	232,09	10	IV E
30	$^5F_2 - a\,{}^3D_3$				
2	$^5F_5 - {}^5\overline{F}_5$	24,024	189,47	30	IV Er
2	$^5F_4 - {}^5\overline{F}_4$	24,654	182,11	25	IV Er
29	$^5F_3 - a\,{}^3D_3$	30,813	110,27	25	IV E
29	$^5F_1 - a\,{}^3D_2$	34,410	34068,47	8	V E
2	$^5F_5 - {}^5\overline{F}_4$	41,39	33987,60	20	IV E
29	$^5F_2 - a\,{}^3D_2$	41,50	986,32	15	IV E
29	$^5F_4 - a\,{}^3D_3$	44,56	950,67	35	IV E
29	$^5F_1 - a\,{}^3D_1$	50,33	884,52	10	V E
29	$^5F_3 - a\,{}^3D_2$	52,079	864,56	25	IV E

Multipletts	Kombination	Wellenlänge	Frequenz	Intensität	Temperaturklasse
29	$^5F_2 - a\,^3D_1$	2957,527	33802,19	12	V E
5	$^5P_2 - {}^5\overline{P}_3$	88,02	457,27	10	V E
5	$^5P_1 - {}^5\overline{P}_2$	2995,99	368,25	9	IV E
5	$^5P_3 - {}^5\overline{P}_3$	3001,205	310,27	30	V E
5	$^5P_2 - {}^5\overline{P}_2$	03,46	285,31	15	V E
5	$^5P_1 - {}^5\overline{P}_1$	07,29	242,82	4	—
5	$^5P_2 - {}^5\overline{P}_1$	14,828	159,77	15	V E
5	$^5P_3 - {}^5\overline{P}_2$	16,785	138,25	15	V E
26	$^3S_1 - {}^3P_2$	24,98	048,52	7	—
26	$^3S_1 - {}^3P_1$	28,05	33014,94	7	—
26	$^3S_1 - {}^3P_0$	29,56	32998,48	3	—
21	$a\,^3\overline{G}_5 - {}^3\overline{H}_6$	33,818	952,21	30	V E
21	$a\,^3\overline{G}_4 - {}^3\overline{H}_5$	53,385	741,05	25	V E
21	$a\,^3\overline{G}_3 - {}^3\overline{H}_4$	62,699	641,43	3	V E
21	$a\,^3\overline{G}_5 - {}^3\overline{H}_5$	67,112	594,53	25	IV E
21	$a\,^3\overline{G}_4 - {}^3\overline{H}_4$	76,01	500,25	4	—
21	$a\,^3\overline{G}_5 - {}^3\overline{H}_4$	—	400,75	—	—
3	$^5F_5 - {}^5G_6$	3093,09	320,76	100	III Er
3	$^5F_4 - {}^5G_5$	3102,301	224,82	80	III Er
3	$^5F_3 - {}^5G_4$	10,710	137,71	70	III Er
3	$^5F_2 - {}^5G_3$	18,382	058,65	60	III Er
3	$^5F_5 - {}^5G_5$	21,144	32030,29	25	IV E
3	$^5F_1 - {}^5G_2$	25,286	31987,84	50	III Er
3	$^5F_4 - {}^5G_4$	26,221	978,27	25	III E
3	$^5F_3 - {}^5G_3$	30,270	936,91	30	III E
3	$^5F_2 - {}^5G_2$	33,336	905,67	25	III E
3	$^5F_3 - {}^5G_2$	45,344	783,86	6	IV E
3	$^5F_5 - {}^5G_4$	—	783,76	—	—
3	$^5F_4 - {}^5G_3$	45,979	777,43	4	V E
9	$a\,^3F_3 - {}^3\overline{F}_4$	64,84	588,09	6	V E
9	$a\,^3F_2 - {}^3\overline{F}_3$	68,140	555,17	5	V E
9	$a\,^3F_2 - {}^3\overline{F}_2$	87,718	361,37	20	V E
9	$a\,^3F_3 - {}^3\overline{F}_3$	88,520	353,47	25	V E
9	$a\,^3F_4 - {}^3\overline{F}_4$	3190,688	332,18	30	V E
9	$a\,^3F_3 - {}^3\overline{F}_2$	3208,353	159,67	10	V E
9	$a\,^3F_4 - {}^3\overline{F}_3$	14,752	097,65	10	V E
24	$b\,^3\overline{G}_5 - {}^3\overline{H}_6$	17,113	31074,89	30	—
24	$b\,^3\overline{G}_4 - {}^4\overline{H}_5$	37,870	30875,62	25	V E
24	$b\,^3\overline{G}_5 - {}^3\overline{H}_5$	49,567	764,34	8	—
24	$b\,^3\overline{G}_3 - {}^3\overline{H}_4$	54,764	715,37	25	—
24	$b\,^3\overline{G}_4 - {}^3\overline{H}_4$	63,31	634,92	6	—
10	$a\,^3F_2 - {}^3G_3$	67,705	593,73	50	V E
10	$a\,^3F_3 - {}^3G_4$	3271,125	30561,74	60	V E

Multipletts	Kombination	Wellenlänge	Frequenz	Intensität	Temperaturklasse
24	$b\,^3\overline{G}_5 - {}^3\overline{H}_4$	—	30523,54	—	—
10	$a\,^3F_4 - {}^3G_5$	3276,128	515,07	70	V E
10	$a\,^3F_3 - {}^3G_3$	89,389	392,06	7	V E
10	$a\,^3F_4 - {}^3G_4$	3298,738	305,93	10	V E
10	$a\,^3F_4 - {}^3G_3$	—	30136,26	—	—
31	$a\,^3F_2 - {}^5D_3$	3461,55	28880,53	1	—
31	$a\,^3F_2 - {}^5D_2$	79,836	728,79	5	—
31	$a\,^3F_3 - {}^5D_4$	84,63	689,26	1	—
31	$a\,^3F_3 - {}^5D_3$	85,928	678,59	9	—
31	$a\,^3F_2 - {}^5D_1$	93,168	619,15	6	V E
8	$a\,^3F_2 - b\,^3D_3$	3499,839	564,76	2	—
31	$a\,^3F_3 - {}^5D_2$	3504,441	527,09	15	V E
31	$a\,^3F_4 - {}^5D_4$	16,00	433,30	2	—
31	$a\,^3F_4 - {}^5D_3$	17,305	422,76	30	V E
8	$a\,^3F_2 - b\,^3D_2$	20,025	400,80	7	V E
8	$a\,^3F_3 - b\,^3D_3$	24,718	362,98	8	V E
8	$a\,^3F_2 - b\,^3D_1$	30,776	314,32	25	V E
32	$a\,^3F_3 - {}^5\overline{F}_4$	31,47	308,77	1	—
7	$a\,^3F_2 - a\,^3D_3$	—	279,02	—	—
32	$a\,^3F_4 - {}^5\overline{F}_5$	38,243	254,77	3	V E
8	$a\,^3F_3 - b\,^3D_2$	45,203	199,10	30	V E
8	$a\,^3F_4 - b\,^3D_3$	56,800	107,16	40	V E
7	$a\,^3F_3 - a\,^3D_3$	60,586	077,28	5	—
32	$a\,^3F_4 - {}^5\overline{F}_4$	—	053,08	—	—
7	$a\,^3F_2 - a\,^3D_2$	66,176	28033,29	8	—
7	$a\,^3F_2 - a\,^3D_1$	89,753	27849,16	30	V E
7	$a\,^3F_3 - a\,^3D_2$	92,015	831,63	30	V E
7	$a\,^3F_4 - a\,^3D_3$	3593,327	27821,46	30	V E
13	$b\,^3F_3 - {}^3\overline{F}_4$	3718,163	26887,38	3	V E
13	$b\,^3F_4 - {}^3\overline{F}_4$	27,348	821,13	35	V E
13	$b\,^3F_2 - {}^3\overline{F}_3$	43,63	704,64	3	—
13	$b\,^3F_3 - {}^3\overline{F}_3$	50,873	652,82	25	V E
13	$b\,^3F_4 - {}^3\overline{F}_3$	60,230	586,59	6	—
13	$b\,^3F_2 - {}^3\overline{F}_2$	70,976	510,83	20	V E
13	$b\,^3F_3 - {}^3\overline{F}_2$	3778,359	459,02	5	V E
14	$b\,^3F_4 - {}^3G_5$	—	26003,98	?	—
19	$a\,^3\overline{G}_3 - {}^3\overline{F}_4$	—	25968,29	—	—
33	$^3P_0 - {}^5D_1$	3850,42	963,88	1	—
33	$^3P_0 - {}^5D_0$	—	906,04	—	—
19	$a\,^3\overline{G}_4 - {}^3\overline{F}_4$	63,81	873,89	7	—
14	$b\,^3F_3 - {}^3G_4$	65,75	860,91	1	—
33	$^3P_1 - {}^5D_2$	66,76	854,15	5	—
14	$b\,^3F_4 - {}^3G_4$	75,61	795,1	1	—

Multipletts	Kombination	Wellenlänge	Frequenz	Intensität	Temperaturklasse
19	$a\,^3\overline{G}_3 - {}^3\overline{F}_4$	3878,736	25774,31	35	—
33	$^3P_1 - {}^5D_1$	83,25	744,33	1	—
14	$b\,^3F_2 - {}^3G_3$	—	743,27	—	—
19	$a\,^3\overline{G}_3 - {}^3\overline{F}_3$	84,850	733,76	6	V E
14	$b\,^3F_3 - {}^3G_3$	—	691,45	—	—
33	$^3P_1 - {}^5D_0$	—	686,64	—	—
18	$^3P_0 - b\,^3D_1$	96,147	659,15	10	—
19	$a\,^3\overline{G}_4 - {}^3\overline{F}_3$	3899,137	639,46	20	V E
14	$b\,^3F_4 - {}^3G_3$	—	625,21	—	—
33	$^3P_2 - {}^5D_3$	3903,262	612,37	25	V E
19	$a\,^3\overline{G}_3 - {}^3\overline{F}_2$	14,329	539,95	20	—
18	$^3P_1 - b\,^3D_2$	16,416	526,34	20	V E
33	$^3P_2 - {}^5D_2$	26,51	460,71	2	—
18	$^3P_1 - b\,^3D_1$	29,736	439,82	5	—
33	$^3P_2 - {}^5D_1$	—	351,14	—	—
18	$^3P_2 - b\,^3D_3$	51,971	296,70	40	V E
17	$^3P_0 - a\,^3D_1$	68,095	193,91	15	V E
17	$^3P_1 - a\,^3D_2$	73,639	158,76	15	—
18	$^3P_2 - b\,^3D_2$	77,74	132,84	10	—
20	$a\,^3\overline{G}_4 - {}^3G_5$	89,80	056,81	4	—
18	$^3P_2 - b\,^3D_1$	91,50	046,15	1	—
17	$^3P_2 - a\,^3D_3$	3997,121	25010,96	15	V E
17	$^3P_1 - a\,^3D_1$	4002,95	24974,54	10	V E
20	$a\,^3\overline{G}_5 - {}^3G_5$	05,712	957,32	60	V
20	$a\,^3\overline{G}_3 - {}^3G_4$	08,18	941,97	4	—
20	$a\,^3\overline{G}_4 - {}^3G_4$	23,376	847,76	50	V E
20	$a\,^3\overline{G}_3 - {}^3G_3$	35,622	772,35	40	V E
17	$^3P_2 - a\,^3D_2$	36,772	765,30	9	V E
20	$a\,^3\overline{G}_5 - {}^3G_4$	39,59	748,14	4	—
20	$a\,\overline{G}_4 - {}^3G_3$	—	678,08	?	—
17	$^3P_2 - a\,^3D_1$	4067,03	581,04	2	—
22	$b\,^3\overline{G}_3 - {}^3\overline{F}_4$	—	24088,99	—	—
22	$b\,^3\overline{G}_4 - {}^5\overline{F}_4$	4164,03	24008,43	5	—
6	$^5P_2 - {}^5D_3$	78,39	23925,96	10	—
22	$b\,^3\overline{G}_5 - {}^3\overline{F}_4$	83,428	897,05	35	—
6	$^5P_1 - {}^5D_2$	90,40	857,38	4	—
22	$b\,^3\overline{G}_3 - {}^3\overline{F}_3$	4190,91	854,45	3	—
6	$^5P_3 - {}^5D_4$	4202,34	789,58	35	—
6	$^5P_3 - {}^5D_3$	04,20	779,09	8	—
6	$^5P_2 - {}^5D_2$	05,087	774,09	30	—
22	$b\,^3\overline{G}_4 - {}^3\overline{F}_3$				
6	$^5P_1 - {}^5D_1$	4209,80	747,42	12	—
12	$b\,^3F_2 - b\,^3D_3$	—	714,24	—	—

Mult.-pletts	Kombination	Wellenlänge	Frequenz	Intensität	Temperaturklasse
6	$^5P_1 - {}^5D_0$	4220,04	23689,78	4	—
6	$^5P_2 - {}^5D_1$	24,50	664,82	3	—
12	$b\,^3F_3 - b\,^3D_3$	—	662,42	—	—
22	$b\,^3\bar{G}_3 - {}^3\bar{F}_2$	25,23	660,69	20	—
5	$^5P_3 - {}^5D_2$	31,15	627,61	2	—
25	$^3S_1 - {}^3P_2$	32,05	622,60	15	—
28	$^5P_2 - b\,^3D_3$	34,25	610,29	2	—
12	$b\,^3F_4 - b\,^3D_3$	36,80	596,13	3	—
12	$b\,^3F_2 - b\,^3D_2$	—	550,37	—	—
28	$^5P_1 - b\,^3D_2$	48,82	529,40	2	—
12	$b\,^3F_3 - b\,^3D_2$	54,42	498,39	3	—
12	$b\,^3F_2 - b\,^3D_1$	60,74	463,49	3	—
28	$^5P_3 - b\,^3D_3$				
28	$^5P_2 - b\,^3D_2$	63,83	446,50	2	—
28	$^5P_1 - b\,^3D_1$	64,42	443,20	1	—
11	$b\,^3F_2 - a\,^3D_3$	—	428,51	—	—
11	$b\,^3F_3 - a\,^3D_3$	—	376,69	—	—
25	$^3S_1 - {}^3P_1$	78,92	363,84	15	—
28	$^5P_2 - b\,^3D_1$	—	360,00	—	—
27	$^5P_2 - a\,^3D_3$	86,13	324,54	2	—
11	$b\,^3F_4 - a\,^3D_3$	4288,80	310,4	2	—
28	$^5P_3 - b\,^3D_2$	—	299,47	—	—
25	$^3S_1 - {}^3P_0$	4301,16	243,04	7	—
23	$b\,^3\bar{G}_4 - {}^3G_5$	—	191,41	—	—
27	$^5P_3 - a\,^3D_3$	13,28	177,71	1	—
11	$b\,^3F_2 - a\,^3D_2$	—	182,83	—	—
27	$^5P_1 - a\,^3D_2$	16,22	161,93	1	—
11	$b\,^3F_3 - a\,^3D_2$	22,02	130,83	2	—
23	$b\,^3\bar{G}_5 - {}^3G_5$	31,56	079,90	2	—
27	$^5P_2 - a\,^3D_2$	31,75	078,91	1	—
23	$b\,^3\bar{G}_3 - {}^3G_4$	—	23062,69	—	—
11	$b\,^3F_2 - a\,^3D_1$	46,89	22998,50	2	—
23	$b\,^3\bar{G}_4 - {}^3G_4$	49,97	982,22	2	—
27	$^5P_1 - a\,^3D_1$	—	977,74	—	—
27	$^5P_3 - a\,^3D_2$	—	931,93	—	—
27	$^5P_2 - a\,^3D_1$	—	894,74	—	—
23	$b\,^3\bar{G}_3 - {}^3G_3$	4366,95	892,86	2	—
23	$b\,^3\bar{G}_5 - {}^3G_4$	—	870,96	—	—
23	$b\,^3G_4 - {}^3G_3$	—	22812,64	—	—

b) Die Zusammenstellung (S. 522 unten) zeigt, daß die Übereinstimmung mit der Landéschen Intervallregel für alle Terme befriedigend

ist. Eine Ausnahme macht der ^5D-Term, dessen Aufspaltungen an die des ^5G-Terms des Eisenspektrums erinnern [1]).

c) Die Tabelle (S. 523—527) enthält alle klassifizierten Linien. In der ersten Spalte finden sich die Nummern der Multipletts, wie sie in § 2 angeführt sind, in der zweiten Spalte die Kombinationen, in der dritten die Wellenlängen und in der vierten die Frequenzen. In der fünften bzw. sechsten sind die Intensitäten bzw. Kings Temperaturklassen angegeben.

Zum Schlusse danke ich Herrn O. Laporte für vielfache Ratschläge und die Übersetzung dieser Arbeit.

Washington, D. C., Bureau of Standards, Mai 1925.

---

[1]) O. Laporte, ZS. f. Phys. **26**, 14, 1924.

Über eine Beeinflussung der lichtelektrischen Elektronenemission durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen[1]).

Von **H. Dember** in Dresden.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1925.)

Das Problem der Bindung lichtelektrisch auslösbarer Elektronen regt immer wieder zu Versuchen an, diese Bindungen durch äußere Mittel zu beeinflussen. In neuerer Zeit haben die Versuche, durch Gasbeladung oder Temperatursteigerung die Menge, Anfangsgeschwindigkeiten oder die Grenzwellenlänge zu verändern, eine gewisse Klärung gebracht. Beladung eines gasfreien Metalles mit Wasserstoff führt zu einer Verstärkung der lichtelektrischen Elektronenemission und zu einer Verschiebung der „roten Grenze". Eine Temperaturerhöhung kann auf die Grenzwellenlänge nur dann einen Einfluß haben, wenn der Thomsonkoeffizient des bestrahlten Metalls groß ist.

Ältere Versuche mit Strahlen radioaktiver Substanzen, die Emission der Photoelektronen zu verändern, haben wegen sekundärer Einflüsse kein Resultat gegeben.

Es ist nun hier der Versuch gemacht worden, auf ganz anderem Wege die Bindungen der Elektronen oder deren für den lichtelektrischen Effekt zur Verfügung stehende Zahl direkt zu beeinflussen. Unter bestimmten Bedingungen sendet eine von Kathodenstrahlen getroffene Metallplatte der Zahl nach mehr Elektronen aus, als primär auftreffen. Es werden also innerhalb des Metalls sekundäre Elektronen gelockert und diese verlassen dann das Metall, den primären Elektronen die notwendige Energie entziehend. Dabei wird geradeso wie beim lichtelektrischen Effekt vermutet, daß zwischen primären und sekundären Elektronen ein Zwischenmechanismus in Wirksamkeit ist (Lenard). Die Sekundäremission besitzt weitgehende Ähnlichkeit mit der lichtelektrischen, z. B. geringe Anfangsgeschwindigkeiten, Temperaturunabhängigkeit und Einfluß der Gasbeladung.

Nach der Anschauung Lenards vermittelt der Zwischenmechanismus die Übertragung der Energie von der Eindringungsstelle des primären

[1]) Vorgetragen in der Dresdener Sitzung des Gauvereins Sachsen-Thüringen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 8. Juni 1925.

Elektrons in den Atombereich bis zum sekundären Elektron. Es wird nun oft der Fall eintreten, daß die so übermittelte Energie nicht hinreicht, das sekundäre Elektron zu befähigen, die notwendige innere Abtrennungsarbeit und gleichzeitig die Arbeit gegen die Oberflächenkräfte zu leisten. Es bleibt gelockert und vielleicht als Leitungselektron im Metall. Die so gelockerten Elektronen können nun leichter durch den Einfluß des Lichtes herausgebracht werden. Es steht daher zu erwarten, daß der lichtelektrische Effekt durch ein gleichzeitiges Bombardement mit Kathodenstrahlen vergrößert und die Grenzwellenlänge nach langen Wellen verschoben wird.

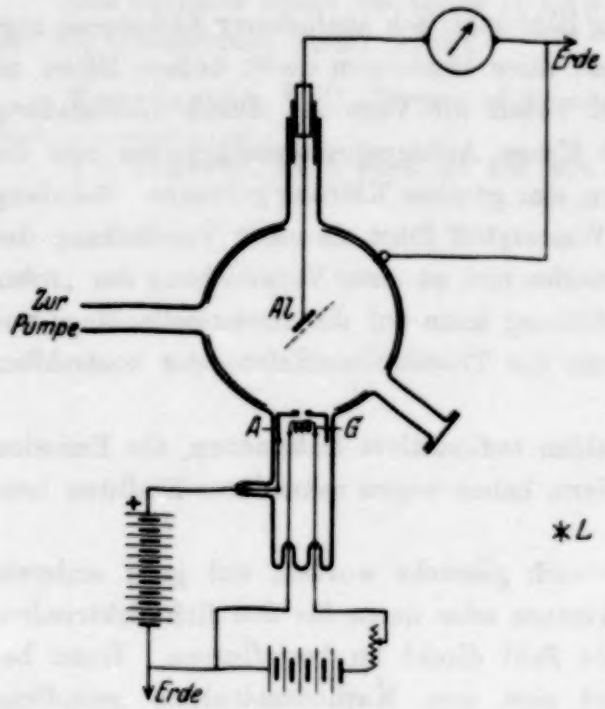


Fig. 1.

Die Anordnung ist aus der Fig. 1 erkenntlich.

Die schräggestellte Platte (Al) aus Aluminium konnte sowohl vom Licht der Lichtquelle L wie von den Elektronen des Glühdrahtes G getroffen werden. Der Aluminiumplatte gegenüber stand in 3 mm Abstand ein feindrähtiges Platinnetz, das durch eine Zuleitung durch ein senkrecht zur Zeichenebene stehendes Ansatzrohr auf beliebige Potentiale gebracht werden konnte. Bei den folgenden Versuchen war das Netz stets geerdet. Das Licht allein löste den Photostrom I aus, der im Galvanometer G (Empfindlichkeit $2{,}24 \cdot 10^{-10}$ Amp. in 2,3 m Abstand der Skale) gemessen wurde. Gegen elektrostatische Störungen schützte die versilberte Zellwand. Die Zellkugel hatte einen Durchmesser von 15 cm. Als Lichtquelle L diente eine Quarzquecksilberlampe von Heraeus. Die Evakuierung geschah mit einer Gaedeschen Stahldiffusionspumpe, der Meßdruck war stets $< 10^{-5}$ mm Hg. Zwischen Pumpe und Versuchszelle war eine mit flüssiger Luft gekühlte Quecksilberdampffalle eingeschaltet.

Die Messungen der Tabelle 1 kamen so zur Ausführung, daß zuerst der lichtelektrische Strom gemessen wurde, dann die sekundäre Elektronen-

emission II der Platte Al, wobei bei den dicken Platten angenommen wird, daß die sekundäre Emission dem Strom der primären Glühelektronen proportional ist, und schließlich wird I und II gleichzeitig gemessen. Es zeigte sich, daß der Strom im Galvanometer, wenn Licht und Glühelektronen gleichzeitig auf das Aluminium fielen, größer war, als wenn die Summe der beiden Einzelströme aus den Ablesungen gebildet wird. In der vierten Reihe der Tabelle 1 ist der Zusatzstrom L aufgeführt:

Tabelle 1.

Reiner lichtelektrischer Strom I	Sekundärer Elektronenstrom II	Gesamter Elektronenstrom [I + II]	Lichtelektrischer Zusatzstrom $L = [I + II] - I - II$
$\times 2{,}24 \cdot 10^{-10}$ Amp.	$\times 2{,}24 \cdot 10^{-10}$ Amp.	$\times 2{,}24 \cdot 10^{-10}$ Amp.	$\times 2{,}24 \cdot 10^{-10}$ Amp.
40	3	55	12
40	13	72	19
40	21	90	29
40	69	206	97
40	132	341	169
40	308	869	521
40	682	1 859	1137
40	1 628	3 982	2314
40	4 455	8 745	4250
40	6 182	10 780	4558
40	7 070	13 029	5919
40	17 170	23 028	5818
40	197 000	201 000	3960

An der Anode A lag eine Spannung von 98 Volt.

Der lichtelektrische Zusatzstrom L, der zuerst nur 0,3 mal so groß ist wie der reine Hallwachseffekt (II), erreicht einen Wert bei konstanter auffallender Lichtintensität, die durch (I) kontrolliert ist, der 148 mal so groß ist wie der Hallwachsstrom, und beträgt $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ Amp. bei einem Durchmesser der Platte Al von 24 mm.

Der Zusatzstrom L zeigt in seiner Abhängigkeit vom Glühelektronenstrom, dem der Strom (II) proportional angenommen werden kann, ein Maximum, was dafür spricht, daß eine bestimmte Lichtintensität nur eine bestimmte Anzahl Elektronen auslösen kann.

Daß tatsächlich durch die Glühelektronen nur eine beschränkte, wenn auch sehr große, Zahl von Elektronen für den lichtelektrischen Zusatzeffekt bereit gestellt werden, zeigt der in Fig. 2 dargestellte Versuch. Hier ist die Abhängigkeit des lichtelektrischen Zusatzstromes von der Lichtintensität untersucht worden, wobei der Glühelektronenstrom konstant gehalten wurde.

Die weitere Frage, ob durch die Bestrahlung mit Glühelektronen die rote Grenze der Wirksamkeit des Lichtes verschoben wird oder ob der Zusatzeffekt für verschiedene Wellenlängen in verschiedenem Maße auftritt, wurde durch Bestrahlung durch Glasfilter in Angriff genommen.

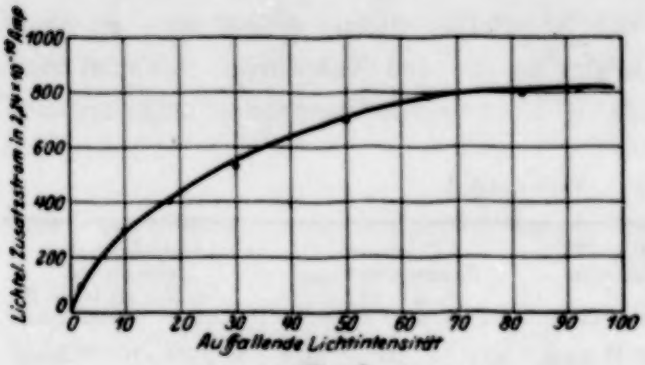


Fig. 2.

Die Grenzwellenlänge des Aluminiums fällt etwa mit der kurzwelligen Durchlässigkeitsgrenze einer 2 bis 3 mm starken Platte gewöhnlichen Natronglases zusammen und liegt nach Suhrmann bei 3340 Å.-E., so daß lichtelektrische Ströme an Aluminium bei Belichtung durch Glas mit dem Galvanometer nicht mehr meßbar sind, wenn eine Quarzquecksilberlampe oder die Sonne als Lichtquelle dient.

Tabelle 2 gibt die Messungen mit den Filtern wieder.

Tabelle 2.

Filter	Reiner lichtelektrischer Strom I	Sekundärer Elektronenstrom II	Gesamter Elektronenstrom [I + II]	Lichtelektrischer Zusatzstrom $L = [I + II] - I - II$
		× 2,24 × 10^{-10} Amp.	× 2,24 × 10^{-10} Amp.	× 2,24 × 10^{-10} Amp.
Fensterglas $d = 2{,}5$ mm	Mit dem Galvanometer nicht meßbar	267	730	463
Dunkelgrünes Glas $d = 3{,}3$ mm		256	300	44
Gelbes Glas $d = 1{,}8$ mm		260	305	45
Rotes Glas $d = 2{,}7$ mm		262	265	3

Hiernach erstreckt sich die lichtelektrische Empfindlichkeit des Aluminiums während der Bestrahlung durch Glühelektronen bis zu den roten Lichtstrahlen. Das mit Elektronen bombardierte Metall hat sich in seinen lichtelektrischen Eigenschaften den Alkalimetallen genähert.

Für die stählerne Diffusionspumpe bin ich dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik zu Dank verpflichtet.

Dresden, Physikalisches Institut d. Technischen Hochschule, Mai 1925.

Über die Kaustik axialer Dingpunkte.

Von **Willy Merté** in Jena.

Mit elf Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juni 1925.)

Es werden Parametergleichungen einer beliebigen Kaustik eines auf der Achse gelegenen Dingpunktes aufgestellt und mit deren Hilfe ihre allgemeinen Eigenschaften bestimmt. Dabei läßt sich auch eine Parameterdarstellung der Meridiankurven der Wellenflächen im Bildraum finden. Durch spezielle Wahl der Funktion $\varphi(u)$, die die sphärischen Längsaberrationen bestimmt, als ganze rationale Funktion bekommt man in der Regel auch für die Praxis besonders brauchbare Ausdrücke, was an Rechenbeispielen gezeigt wird.

Es gibt in der Optik Fragen, für deren Beantwortung die Kenntnis der Kaustik, d. h. der Hüllfläche der im Bildraume verlaufenden, von einem einzelnen Dingpunkte stammenden Strahlen, wertvoll ist. Diese Kaustik ist aber sogar für auf der Achse drehungssymmetrischer optischer Systeme gelegene Dingpunkte, wie aus der einschlägigen Literatur zu schließen ist, hinsichtlich ihrer allgemeinen Eigenschaften wenig bekannt, mindestens soweit die Wirkung der optischen Anordnung auf Brechung und nicht auf Spiegelung beruht. So sagen M. Berek und A. Driesen in einem Aufsatze „Über die Kaustik in der Achse sphärisch korrigierter Systeme“ (Zentral-Zeitung für Optik und Mechanik 1920, S. 325): „Während die Brennflächen, die durch Reflexion von Strahlengruppen an einer oder mehreren Flächen entstehen, in der Literatur oft behandelt worden sind, und die Gestalt der Katakaustiken bis zu großen Öffnungswinkeln untersucht worden ist, liegen Untersuchungen von gleicher Allgemeinheit für Brennflächen, die durch Brechung von Strahlengruppen in einem zentrierten optischen System entstehen, in der Literatur nicht vor; für große Öffnungswinkel findet man nur die Diakaustik einer einzigen brechenden Fläche behandelt.“

Die beiden Autoren unternehmen es daher, die Gleichung der Kaustik und ihre Eigenschaften für sphärisch korrigierte Systeme abzuleiten, indem sie von einer Reihenentwickelung der Längsaberrationen ausgehen, die sie bei der vierten Potenz abbrechen lassen. Da nach Angabe der Verfasser die sich notwendig machenden Rechnungen kompliziert sind, teilen sie im wesentlichen nur ihre Ergebnisse mit.

Der Zweck des vorliegenden Aufsatzes besteht darin, ohne irgendwelche einschränkenden Bestimmungen, wie sie etwa in der zitierten Abhandlung getroffen sind, die Gleichung der Kaustik eines Achsendingpunktes und ihre Eigenschaften für jedes beliebige drehungssymmetrische

optische System brechender oder spiegelnder Wirkung herzuleiten, welche Eigentümlichkeiten auch der Verlauf der sphärischen Aberrationen haben möge. Trotz dieser Allgemeinheit der Fragestellung gelingt es, durch den hier benutzten Ansatz mit einfachsten Hilfsmitteln die gesuchte Kaustik Punkt für Punkt zu berechnen und ihre kennzeichnenden Eigenschaften aufzufinden.

§ 1. Gleichungen und Eigenschaften einer beliebigen Kaustik. In der beistehenden Fig. 1 ist die optische Achse eines drehungssymmetrischen, aber sonst beliebigen optischen Systems zur ξ-Achse eines rechtwinkligen Koordinatenkreuzes gewählt, während die η-Achse das Lot zu dieser im Gaußschen Bildpunkt ist, für dessen zugehörigen Dingpunkt die Kaustik zu bestimmen ist. $\bar{u}$ sei der Winkel, den ein Bildlichtstrahl mit der optischen Achse einschließt, $\varphi(\bar{u})$ die Längsaberration dieses Strahles. Über $\varphi(\bar{u})$ soll dabei nichts weiter vorausgesetzt werden, als daß es stetig, differenzierbar und wegen der Drehungssymmetrie gerade sei und für $\bar{u} = 0$ verschwindet. Die Gleichung unseres Bildstrahles lautet dann

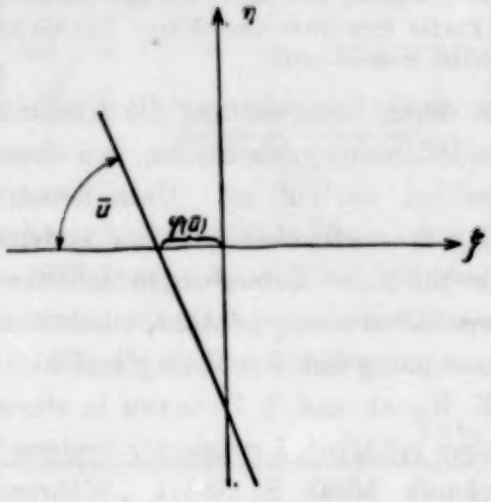


Fig. 1.

$$\eta = \xi \operatorname{tang} \bar{u} - \varphi(\bar{u}) \operatorname{tang} \bar{u}$$

oder auch, wenn $u = \operatorname{tang} \bar{u}$ gesetzt wird:

$$\xi u - \eta - u\varphi(u) = 0. \tag{1}$$

Gleichung (1) geht durch Differentiation nach dem Parameter u über in:

$$\xi - \varphi(u) - u\varphi'(u) = 0. \tag{2}$$

Die Elimination von u aus (1) und (2) ergibt die Gleichung der Kaustik. Diese Elimination von u führt auf große Schwierigkeiten, wenn man von den allereinfachsten Ausdrücken für $\varphi(u)$ absieht, selbst wenn man berücksichtigt, daß für den jeweiligen Einzelfall eine andere, vielleicht geeignetere Größe als hier gewählt ist, als Parameter u eingeführt werden kann. Daher ist es für unsere allgemeinen Betrachtungen sicher zweckmäßig, auf die Elimination überhaupt zu verzichten und mit Hilfe der in

ξ und η linearen Gleichungen (1) und (2) die Kaustik durch folgende einfache Parametergleichungen darzustellen:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \varphi(u) + u\,\varphi'(u), \\ \eta &= u^2\,\varphi'(u), \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

die für ganz beliebiges $\varphi(u)$ die einzelnen Punkte der Kaustik zu berechnen gestatten. Auch deren kennzeichnende Eigenschaften sind dann ohne weiteres bestimmbar. Zu diesem Zwecke schreiben wir die beiden ersten Ableitungen der durch (3) gegebenen ξ und η hier an:

$$\xi' = 2\,\varphi'(u) + u\,\varphi''(u), \tag{4}$$
$$\xi'' = 3\,\varphi''(u) + u\,\varphi'''(u), \tag{5}$$
$$\eta' = 2\,u\,\varphi'(u) + u^2\,\varphi''(u) = u\,.\,\xi', \tag{6}$$
$$\eta'' = u\,\xi'' + \xi'. \tag{7}$$

Aus den Gleichungen (1) bis (7) folgen unmittelbar wichtige Ergebnisse. Wählt man zunächst $\varphi(u) = 0$, so fließt aus Gleichung (1), der Gleichung einer Tangente der Kaustik, der triviale Satz: **Die zu allen u-Werten, für die die Längsaberrationen $\varphi(u)$ verschwinden, gehörigen Tangenten der Kaustik gehen durch den Gaußschen Bildpunkt.**

Nimmt man weiter $\varphi'(u) = 0$, d. h. stellt man etwaige extremale Werte der Längsaberrationen fest, so wird nach (3) $\xi = \varphi(u)$, $\eta = 0$ oder in Worten: **Welcher Art auch der Verlauf der Längsaberrationen sei, ob durch spiegelnde oder brechende oder auf beiderlei Weise wirkende Systeme hervorgerufen, stets schneidet die Kaustik für einen zugehörigen extremalen Wert der sphärischen Abweichungen die optische Achse, und zwar in einem Punkte, der vom Gaußschen Bildpunkt um diesen extremalen Wert der Aberration entfernt ist; anders ausgedrückt: Die zu aus der Gleichung $\varphi'(u) = 0$ sich ergebenden u-Werten gehörigen Parallelkreise der Wellenfläche bestehen in der Regel aus Kreispunkten.**

Definieren wir hier als Meridiankurven dieser Wellenflächen die orthogonalen Trajektorien der Geradenschar (1), so heißt das, daß wir in (1) u durch die Beziehung $\eta' = -\frac{1}{u}$ zu eliminieren haben, um die Differentialgleichung dieser Kurven zu erhalten. Das führt auf:

$$\xi + \eta\,\eta' - \varphi\left(\frac{1}{\eta'}\right) = 0. \tag{8}$$

Für den Fall aberrationsfreier Abbildung, bei dem also $\varphi(u) \equiv 0$ ist, wird (8) zu $\xi + \eta\eta' = 0 = \xi d\xi + \eta . d\eta$ oder integriert zu $\xi^2 + \eta^2 = c$. Die Wellenflächen sind ja dann konzentrische Kugeln um den Bildpunkt mit dem Radius $\sqrt{c}$, wobei c Integrationskonstante ist.

Aber auch für beliebiges $\varphi(u)$ ist die Integration der Differentialgleichung (8) stets durchführbar. Schreibt man (8):

$$\eta = -\frac{\xi}{\eta'} + \frac{\varphi\left(\frac{1}{\eta'}\right)}{\eta'}$$

und differenziert nach ξ, so ergibt sich:

$$d\eta = \eta' d\xi = -\frac{d\xi}{\eta'} + \frac{\xi d\eta'}{\eta'^2} + \Phi(\eta') . d\eta',$$

wobei zur Abkürzung:

$$\Phi(\eta') = \frac{d\,\frac{\varphi\left(\frac{1}{\eta'}\right)}{\eta'}}{d\eta'}$$

gesetzt ist. Das kann man auch umformen in:

$$\frac{d\xi}{d\eta'} - \frac{\xi}{\eta'(1+\eta'^2)} - \frac{\eta'\Phi(\eta')}{1+\eta'^2} = 0,$$

so daß also, wenn man hier η' als unabhängige Variable auffaßt, (8) in eine lineare Differentialgleichung erster Ordnung übergeführt ist mit der Lösung:

$$\xi = e^{\int \frac{d\eta'}{\eta'(1+\eta'^2)}} \left[\int \frac{\eta'\Phi(\eta')}{1+\eta'^2}\, e^{-\int \frac{d\eta'}{\eta'(1+\eta'^2)}}\, d\eta' + c \right].$$

ξ läßt sich noch unter Benutzung der Beziehung:

$$\int \frac{d\eta'}{\eta'(1+\eta'^2)} = \log \frac{\eta'}{\sqrt{1+\eta'^2}}$$

vereinfachen zu:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \frac{\eta'}{\sqrt{1+\eta'^2}} \left[\int \frac{\Phi(\eta')}{\sqrt{1+\eta'^2}}\, d\eta' + c \right]. \\ \text{Nimmt man dazu noch} \\ \eta &= -\frac{\xi}{\eta'} + \frac{\varphi\left(\frac{1}{\eta'}\right)}{\eta'} = \frac{-1}{\sqrt{1+\eta'^2}} \left[\int \frac{\Phi(\eta')}{\sqrt{1+\eta'^2}}\, d\eta' + c \right] + \frac{\varphi\left(\frac{1}{\eta'}\right)}{\eta'}, \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

so hat man in (9) eine Darstellung der Meridiankurven der Wellenflächen; dabei ist c der Parameter der Schar und η' der Parameter der Kurve.

Über die Richtung der Kaustik lassen sich folgende beiden trivialen Sätze aussprechen: Für den Grenzfall, daß ein Bildstrahl senkrecht zur optischen Achse verläuft, hat die Kaustik auch eine achsensenkrechte Tangente, deren Gleichung sich aus (1) ohne weiteres als $\xi = \varphi(u)$ ergibt. Aus der Definition von u und den Gleichungen (3), (4) und (6) folgt weiter: In regulären und endlichen Kurvenpunkten kann die Kaustik niemals parallel der optischen Achse verlaufen.

Da nach (6) mit ξ' auch η' verschwindet, so ist

$$2\varphi'(u) + u\varphi''(u) = 0 \tag{10}$$

die Bedingung für das Eintreten von Rückkehrpunkten der Kaustik. Nach unseren Festsetzungen muß $u = 0$ eine Doppelwurzel von $\varphi(u) = 0$ sein. Demnach ist (10) für $u = 0$ erfüllt, was besagt, daß jede beliebige Kaustik im Gaußschen Bildpunkt eine Spitze besitzt. Weitere Spitzen der Kaustik gibt es im allgemeinen nicht auf der optischen Achse, da deren gemeinsame Punkte mit der Kaustik außer durch $u = 0$ nur noch durch Gleichung $\varphi'(u) = 0$ gegeben werden, deren Bestehen (10) überführt in $\varphi''(u) = 0$. Solange also $\varphi'(u)$ und $\varphi''(u)$ nicht gleichzeitig verschwinden, hat die Kaustik in den der Beziehung $\varphi'(u) = 0$ (etwaige Extrema der Längsaberrationen) entsprechenden Punkten wirkliche mehrfache Punkte mit mehr als einer Tangente.

Schließlich sei noch der Krümmungsradius ϱ der Kaustik festgelegt. Es ergibt sich:

$$\varrho = \xi' \cdot \sqrt{1 + u^2}^3. \tag{11}$$

Die Kaustik kann nur dann einen Wendepunkt haben, wenn ϱ unendlich wird, d. h. wenn dieses mit mindestens einem von den Werten u, $\varphi'(u)$ oder $\varphi''(u)$ geschieht. Berücksichtigt man hier nur endliche Punkte der Kaustik, so bedeutet das im Hinblick auf (3) $\varphi''(u) = \infty$. Daraus folgt: Die Kaustik hat im allgemeinen im Endlichen keine Wendepunkte. Wird, während u und $\varphi'(u)$ endlich sind, $\varphi''(u) = \infty$, so sind besondere Untersuchungen anzustellen.

Damit sind im wesentlichen die Betrachtungen als abgeschlossen zu betrachten, die alle wünschenswerte Kenntnis der allgemeinen Eigenschaften der Kaustik vermitteln.

§ 2. Bemerkungen über die Funktion $\varphi(u)$ im allgemeinen und ihre spezielle Wahl als ganze rationale Funktion. Über die Funktion $\varphi(u)$, die den Verlauf der Längsaberrationen eines bild-

seitigen, von einem dingseitigen Achsenpunkt kommenden Strahlensystems darstellt, ist zunächst nur bekannt, daß sie stetig, differenzierbar und gerade ist, und für $u = 0$ eine doppelte Nullstelle besitzt. Es ist in besonderen Fällen möglich, daß in dem untersuchten Öffnungsbereich $\varphi(u)$ Unstetigkeitsstellen hat; die von uns angestellten Überlegungen bleiben aber auch dann noch brauchbar, wenn man nur für jedes Stetigkeitsintervall ein besonderes stetiges $\varphi(u)$ bestimmen kann.

Von einfachen Fällen abgesehen, wird eine exakte geschlossene Darstellung der Längsaberrationen unmöglich sein. Ein einfachstes Beispiel dieser Art gibt die Brechung der von einem Lichtpunkt kommenden Strahlen an einer Planfläche, die die Medien der Brechzahlen 1 und n trennt. Es wird dann, wenn man den Abstand des Lichtpunktes von der Planfläche als Einheit wählt:

$$\varphi(u) = \frac{n}{\sqrt{1 + (1 - n^2)\, u^2}} - n. \tag{12}$$

Es macht keine Schwierigkeit, mit Hilfe unserer in § 1 gegebenen Beziehungen die Eigenschaften dieser Kaustik zu bestimmen. Meistens hat man es bei der Untersuchung der Kaustik optischer Systeme nicht mit so einfachen geschlossenen Ausdrücken wie in (12) für $\varphi(u)$ zu tun, wenn die Aberrationen durch $\varphi(u)$ exakt dargestellt werden sollen. Die analytische Bestimmung des $\varphi(u)$ hat vielmehr ganz überwiegend näherungsweise durch Potenzreihen zu erfolgen, in denen die Variable u wie bei unseren Ableitungen des § 1 die trigonometrische Tangente des Winkels des Bildstrahls gegen die Achse sein, sonst aber auch eine andere, für den besonderen Fall vielleicht passendere Bedeutung haben könnte. So findet man z. B. in dem von M. v. Rohr herausgegebenen Buche „Die Theorie der optischen Instrumente“ S. 233 ff. für unser $\varphi(u)$ einen Ausdruck $\sum_{r=1}^{\infty} a_{2r}\, u^{2r}$ angegeben, in dem u den Strahlenneigungswinkel gegen die Achse selbst bedeutet. Dort ist die Berechnung der Koeffizienten a_{2r} als Funktionen der Elemente der optischen Anordnung bis zum Koeffizienten der vierten Potenz angegeben, und zwar erhält man schon für diesen einen Ausdruck, dessen Bestimmung für eine Linsenfolge auch mit bescheidener optischer Leistung, d. h. also nicht allereinfachsten Baues, einen ganz beträchtlichen Rechenaufwand erfordert. Selbstverständlich wird eine solche Näherung für Linsen sehr großer Öffnung immer ungenauer, um nicht zu sagen unbrauchbar. Es ist daher zweckmäßig oder überhaupt häufig der einzig gangbare Weg, wenn man zu einer

analytischen Darstellung der sphärischen Längsaberrationen gelangen will, eine gewisse Anzahl vom Dingpunkt ausgehender Strahlen trigonometrisch durchzurechnen und mit Hilfe der so gewonnenen Einzelwerte von $\varphi(u)$ dieses selbst analytisch zu interpolieren. Die interpolatorische Bestimmung des $\varphi(u)$ hat den weiteren Vorteil, auch für größte Öffnungen verwendbar zu bleiben, da man eine ausreichende Genauigkeit erzielen kann, wenn man nur eine genügende Anzahl von sphärischen Längsaberrationen durch die trigonometrische Durchrechnung bestimmt. Aus naheliegenden Gründen ist für die meisten Fälle der Praxis zur Interpolation die gerade ganze rationale Funktion besonders geeignet, indem etwa gesetzt werde:

$$\varphi(u) = \sum_{r=1}^{\varrho} a_{2r} u^{2r}. \tag{13}$$

Um in Übereinstimmung mit unseren früheren Entwicklungen zu bleiben, bedeute in (13) u wieder die trigonometrische Tangente des Neigungswinkels des Bildstrahls gegen die optische Achse. Sind dann außer dem im Gaußschen fadenförmigen Raume um die Achse verlaufenden Strahle ϱ Strahlen endlicher Einfallshöhe bzw. endlicher Öffnungswinkel trigonometrisch durchgerechnet, so sind die zugehörigen ϱ Werte von $\varphi(u)$ bestimmbar, und man kann aus dem linearen Gleichungssystem

$$\varphi(u_\mu) = \sum_{r=1}^{\varrho} a_{2r} u_\mu^{2r}, \qquad \mu = 1 \ldots \varrho \tag{14}$$

die ϱ Koeffizienten a_{2r} ausrechnen, und es ist dann also $\varphi(u)$ in der Form (13) darstellbar. Neben der Anzahl der trigonometrisch durchgerechneten Strahlen ist natürlich auch deren passende Auswahl für die Genauigkeit der Darstellung (13) der Längsaberrationen maßgebend.

Für einen bestimmten Fall soll hier beispielsweise die Bedeutung der Koeffizienten a_{2r} gezeigt werden. Zu diesem Zwecke sei $\varrho = 3$ gewählt, so daß also

$$\varphi(u) = a_2 u^2 + a_4 u^4 + a_6 u^6 \tag{15}$$

wird. Setzt man dann der Reihe nach

$$\varphi(u) = 0, \tag{16}$$

$$\varphi'(u) = 2a_2 u + 4a_4 u^3 + 6a_6 u^5 = 0, \tag{17}$$

$$\varphi''(u) = 2a_2 + 12a_4 u^2 + 30a_6 u^4 = 0 \tag{18}$$

und schließt hier das Verschwinden auch nur eines der Koeffizienten a_2, a_4 und a_6, das zu einfachen Modifikationen führen würde, aus, so er-

geben diese drei Gleichungen in entsprechender Reihenfolge folgende Wurzeln:

$$u^2 = 0, \quad u = \sqrt[+]{\frac{-a_4 \pm \sqrt{a_4^2 - 4a_2a_6}}{2a_6}},$$

$$u = 0, \quad u = \sqrt[+]{\frac{-a_4 \pm \sqrt{a_4^2 - 3a_2a_6}}{3a_6}},$$

$$u = \sqrt[+]{\frac{-3a_4 \pm \sqrt{9a_4^2 - 15a_2a_6}}{15a_6}},$$

wobei die Lösungen $u = 0$ der Gleichungen (16) und (17) als trivial keiner Erörterung bedürfen und von den übrigen Wurzeln nur die positiven betrachtet zu werden brauchen, da die negativen Wurzeln zum

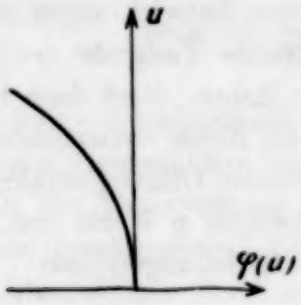


Fig. 2.
Schematische Darstellung der Längsaberrationen $\varphi(u)$ eines sphärisch unterkorrigierten Sytems.

Fig. 3.
Schematische Darstellung der Längsaberrationen $\varphi(u)$ eines sphärisch überkorrigierten Systems.

Fig. 4.

Fig. 5.

Schematische Darstellungen der Längsaberrationen $\varphi(u)$ eines sphärisch korrigierten Systems.

symmetrischen, sonst aber völlig gleichen Zug der Kurve der sphärischen Längsaberrationen gehören und daher einer Besprechung entraten können. Die gemeinschaftliche Diskussion der Wurzeln der drei Gleichungen er-

gibt dann folgendes: Sind sämtliche Koeffizienten a_2, a_4 und a_6 gleich bezeichnet, so sind sämtliche Wurzeln imaginär. Diesem Falle entspricht völlige Unkorrektion der Längsaberrationen, den man schematisch durch nebenstehende Kurven in Fig. 2 und 3 darstellen könnte.

Sind nur a_2 und a_4 oder a_4 und a_6 gleich bezeichnet, so gibt es je eine reelle Lösung. Diesem Falle entspricht die gewöhnliche sphärische Korrektion der Längsaberrationen, den man schematisch durch vorstehende Kurven in Fig. 4 und 5 darstellen könnte.

Sind dagegen a_2 und a_6 gleich bezeichnet, und hat a_4 das entgegengesetzte Zeichen, so ergeben sich je zwei reelle Lösungen, wenn die bezüglichen Ausdrücke:

$$a_4^2 - 4\,a_2 a_6 > 0\text{: s. Fig. 6,}$$
$$a_4^2 - 3\,a_2 a_6 > 0\text{: s. Fig. 7,}$$
$$a_4^2 - \tfrac{5}{3}\,a_2 a_6 > 0\text{: s. Fig. 8,}$$

und zwar hat die Kurve der sphärischen Längsaberrationen bei Bestehen der ersten Ungleichung zwei reelle Schnittpunkte mit der Ordinatenachse, zwei reelle Extrema und Wendepunkte, bei Bestehen der zweiten Ungleichung zwei reelle Extrema und Wendepunkte und bei Bestehen der dritten Ungleichung zwei reelle Wendepunkte.

Übrigens ist der Verlauf der völligen Unkorrektion in der Regel durch einen, der der gewöhnlichen Korrektion durch zwei Koeffizienten genügend gut darstellbar. Selbstverständlich ist es formal vollkommen das gleiche, ob $\varphi(u)$ als Interpolationsresultat vermittelst einer ganzen rationalen Funktion oder durch eine näherungsweise Potenzreihe, die bei einer bestimmten Potenz abgebrochen wurde, gewonnen ist. Von besonderen Fällen abgesehen, wird man also $\varphi(u)$ immer durch (13) mit Vorteil ausdrücken. Unsere Ausdrücke für die Kaustik nehmen dann recht bequeme Formen an; so wird aus (3):

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \sum_{r=1}^{\varrho} (2r+1)\,a_{2r}\,u^{2r}, \\ \eta &= \sum_{r=1}^{\varrho} 2r\,a_{2r}\,u^{2r+1}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Mit diesen Gleichungen ist jede Kaustik mit für die Praxis genügender Genauigkeit ohne weiteres darstellbar und zurückgeführt auf Unicursalkurven, bei denen der Nenner 1 ist. Die Bestimmung der Meridiankurve der Kaustik als Kurve vom Geschlecht Null ist wertvoll für die Aufsuchung ihrer sämtlichen ausgezeichneten Punkte. Auch der Grad der Kurven (19) läßt sich unmittelbar angeben, er ist $2r+1$.

Beiläufig sei hier auch noch erwähnt, daß die Gleichungen (9) der Wellenflächen-Meridiankurven auf elementare stets ausführbare Integrationen zurückführbar sind, wenn $\varphi(u)$ durch eine ganze rationale Funktion dargestellt wird.

§ 3. Rechenbeispiele. Um die Brauchbarkeit unserer Ableitungen zu erkennen, behandeln wir zunächst den Fall der Potenzentwicklung des $\varphi(u)$ bis zur vierten Potenz, durch die im allgemeinen die gewöhnliche

Fig. 6.
Schematische Darstellung der sphärischen Längsaberrationen $\varphi(u)$ für
$\operatorname{sign} a_2 = \operatorname{sign} a_6 \neq \operatorname{sign} a_4$
$a_4^2 - 4\,a_2 a_6 > 0$

Fig. 7.
Schematische Darstellung der sphärischen Längsaberrationen $\varphi(u)$ für
$\operatorname{sign} a_2 = \operatorname{sign} a_6 \neq \operatorname{sign} a_4$
$a_4^2 - 3\,a_2 a_6 > 0$
$a_4^2 - 4\,a_2 a_6 < 0$

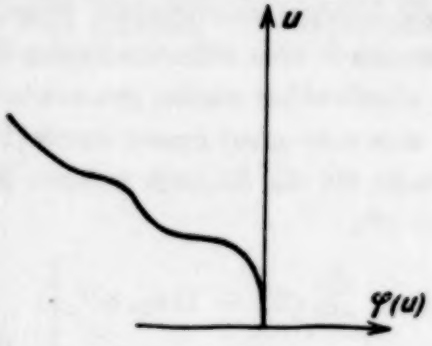


Fig. 8.
Schematische Darstellung der sphärischen Längsaberrationen $\varphi(u)$ für
$\operatorname{sign} a_2 = \operatorname{sign} a_6 \neq \operatorname{sign} a_4$
$a_4^2 - \frac{5}{3}\,a_2 a_6 > 0$
$a_4^2 - 3\,a_2 a_6 < 0$

sphärische Korrektion darstellbar ist; er macht den Inhalt der in der Einleitung zitierten Abhandlung von M. Berek und A. Driesen aus. Mit Hilfe unserer in § 1 und 2 gewonnenen Formeln kommen wir schnell

zu allen gewünschten Ergebnissen. Wir schreiben von diesen folgende hier an: Es wird $\varrho = 2$ und also die Gleichung der Kaustik:

$$\xi = 3\,a_3 u^2 + 5\,a_4 u^4,$$
$$\eta = 2\,a_3 u^3 + 4\,a_4 u^5.$$

Diese Kurve ist vom fünften Grade. Ihre Spitzen ergeben sich aus:

$$\xi' = 6\,a_3 u + 20\,a_4 u^3 = 0.$$

Außer für $u = 0$ existieren also noch zwei Spitzen, demnach im ganzen drei.

Die Doppelpunkte auf der Achse folgen aus:

$$\varphi'(u) = 2\,a_3 u + 4\,a_4 u^3 = 0,$$

was mit Unterdrückung von dem bereits erledigten $u = 0$ auf einen axialen Doppelpunkt führt. Da aber die Gesamtzahl der Spitzen und Doppelpunkte $\frac{4 \cdot 3}{1 \cdot 2}$ sein muß, so sind noch zwei außeraxiale Doppelpunkte vorhanden, deren Berechnung ebenfalls nicht schwierig, aber etwas langwieriger ist und hier übergangen werde. Die sphärische Korrektion wird erreicht für $\varphi(u) = 0$. Wir stellen hier die Koordinaten aller dieser ausgezeichneten Punkte der Kaustik übersichtlich zusammen:

1. $\xi = \eta = 0$: Spitze im Anfang.

2. $\xi = -\frac{a_3^2}{5\,a_4}, \quad \eta = \pm \frac{2\,a_3^2}{25\sqrt{5}\,a_4}\sqrt{-\frac{a_3}{a_4}}$: Zwei außeraxiale Doppelpunkte.

3. $\xi = -\frac{a_3^2}{4\,a_4}, \quad \eta = 0$: Ein axialer Doppelpunkt.

4. $\xi = -\frac{9\,a_3^2}{20\,a_4}, \quad \eta = \pm \frac{6\,a_3^2}{25\,a_4}\sqrt{\frac{-3\,a_3}{10\,a_4}}$: Zwei außeraxiale Spitzen.

5. $\xi = \frac{2\,a_3^2}{a_4}, \quad \eta = \pm \frac{2\,a_3^2}{a_4}\sqrt{-\frac{a_3}{a_4}}$: Die beiden der Korrektion der sphärischen Längsaberrationen entsprechenden Kaustikpunkte.

Siehe Fig. 9.

Die Berechnung dieser ausgezeichneten Punkte hat nicht nur mathematisches Interesse, sondern ist auch für gewisse optische Fragen wichtig. So folgt z. B. aus 4. und 5., daß die Gesamtlänge l der Kaustik für die korrigierte Öffnung:

$$l = \frac{9\,a_3^2}{20\,a_4} + \frac{2\,a_3^2}{a_4} = \frac{49\,a_3^2}{20\,a_4},$$

d. h. $\frac{49}{5}$mal so groß als der zugehörige Zonenfehler ist.

Als zweites, und zwar als Ziffernbeispiel soll noch behandelt werden der Fall $\varrho = 3$, der der Untersuchung mit unseren Formeln auch keine

Schwierigkeit bietet. Dieser Fall scheint noch nicht, weder allgemein noch als spezielles Ziffernbeispiel, an anderer Stelle behandelt zu sein.

Um einen Fall der Praxis zu behandeln, legen wir ein photographisches Objektiv vom Typus des bekannten Zeiß-Tessars unserer Rechnung zu-

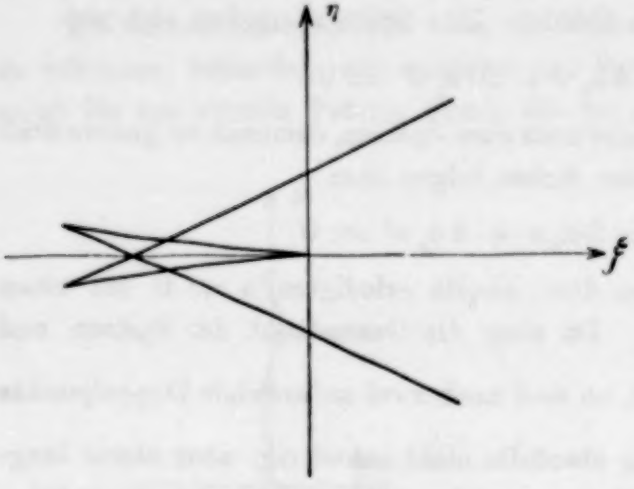


Fig. 9.
Schematische Darstellung der Meridiankurve der Kaustik eines sphärisch korrigierten Systems; $\varphi(u)$ vom Typus der Fig. 4.

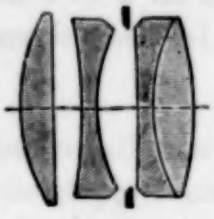


Fig. 10.
Schematischer Querschnitt des Tessars.

grunde, dessen schematischer Querschnitt nebenstehend in Fig. 10 abgebildet ist. Es sind dann:

$$r_1 = 35{,}33 \qquad r_5 = -2000$$
$$r_2 = \infty \qquad r_6 = 23{,}42$$
$$r_3 = -94{,}5 \qquad r_7 = -59{,}3$$
$$r_4 = 33{,}24$$

die Krümmungsradien der einzelnen Linsenflächen,

$$d_1 = 5{,}7 \qquad d_3 = 1{,}45$$
$$d_2 = 1{,}45 \qquad d_4 = 9{,}95$$

die Linsendicken,

$$l_1 = 5{,}2 \qquad l_2 = 6$$

die Luftabstände und

$$n_1 = 1{,}532\,27 \qquad n_3 = 1{,}532\,12$$
$$n_2 = 1{,}566\,00 \qquad n_4 = 1{,}578\,30$$

die Brechungszahlen der einzelnen Linsen.

Für die Einfallshöhen:

$$h_1 = 9{,}295,$$
$$h_2 = 13{,}145,$$
$$h_3 = 16{,}100$$

berechnen sich unsere drei Koeffizienten zu:

$$a_2 = -1{,}757\,12 \,.\, 10^2,$$
$$a_4 = \quad 4{,}7459 \quad .\, 10^4,$$
$$a_6 = -3{,}5110 \quad .\, 10^6,$$

so daß also

$$\varphi(u) = -175{,}712\,u^2 + 47\,459\,u^4 - 3\,511\,000\,u^6$$

wird.

$\varphi(u)$ ist vom 6. Grade und demnach die Kaustik vom 7., die Zahl der Doppelpunkte und Spitzen ist also $\frac{6 \,.\, 5}{2} = 15$. Ihre Auffindung ist mit unseren in § 1 und 2 abgeleiteten Beziehungen auch in diesem Falle,

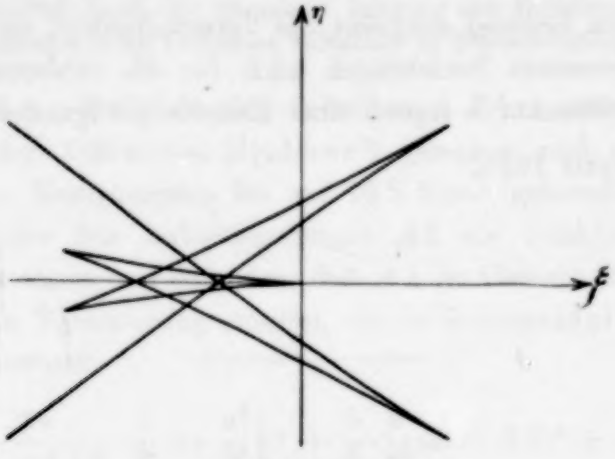


Fig. 11.

Schematische Darstellung der Meridiankurve der Kaustik des durch die im Text gegebenen Zahlenwerte bestimmten Tessars für den unendlich fernen Achsenpunkt; $\varphi(u)$ vom Typus der Fig. 7.

wo also $\varrho = 3$ ist, nicht schwer und die zu ihrer zahlenmäßigen Bestimmung notwendige Rechenarbeit nicht besonders umfangreich. Die Werte selbst der Koordinaten ξ, η der 15 Spitzen und Doppelpunkte sind:

ξ	η	Anzahl	
0	0	1	Spitzen
− 0,341	± 0,0066	2	
+ 0,224	± 0,0250	2	
− 0,198	0	1	Doppelpunkte
− 0,101	0	1	
− 0,117	± 0,0012	2	
− 0,0909	± 0,00082	2	
− 0,160	± 0,00194	2	
− 0,139	± 0,0031	2	
		Zus. 15 Spitzen und Doppelpunkte	

Die Kurve der sphärischen Längsaberrationen ist von der Art der in Fig. 7 gezeigten, wie aus den Werten:

$$a_4^2 - 4\,a_2\,a_6 = -\,2{,}153\,.\,10^8,$$
$$a_4^2 - 3\,a_2\,a_6 = \quad 4{,}016\,.\,10^8,$$
$$a_4^2 - \tfrac{5}{3}\,a_2\,a_6 = \quad 12{,}242\,.\,10^8$$

zu folgern ist.

Die Parametergleichungen selbst der Meridiankurve der Kaustik lauten:

$$\xi = -\,527{,}136\,u^3 + 237\,295\,u^4 - \quad 2\,457\,700\,u^6,$$
$$\eta = -\,351{,}424\,u^3 + 189\,836\,u^5 - 21\,066\,000\,u^7,$$

und sie ist hiermit Punkt für Punkt zu berechnen; schematisch dargestellt ist sie in Fig. 11.

Mit diesem Beispiel erscheint die Verwendbarkeit der von uns entwickelten allgemeinen Beziehungen auch für die zahlenmäßige Bestimmung der Meridiankurve irgend einer Kaustik genügend erläutert.

Jena, April 1925.

Das $K\alpha_{1,2}$-Dublett der leichteren Elemente und die Abhängigkeit der Röntgenspektren von der chemischen Bindung.

Von **Erik Bäcklin** in Upsala.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1925.)

Mit Hilfe sehr großer Glanzwinkel sind die $K\alpha_{1,2}$-Dublettenabstände der Elemente 20 Ca bis 13 Al hinsichtlich einer erwarteten Anomalie gemessen. Hierbei wurde außerdem gefunden, daß die Wellenlängen der Röntgenemissionslinien einen beträchtlichen Einfluß durch die chemische Bindung des emittierenden Atoms erleiden, was mit anderen schon bekannten Tatsachen in Zusammenhang gebracht wird.

I. Das $K\alpha_{1,2}$-Dublett der leichteren Elemente. Dieses Dublett wurde schon früher von Hjalmar[1]) gemessen und es wurden von ihm die beiden Komponenten bis auf 16 S hinab getrennt. Siegbahn und Ray[2]) haben den Dublettenabstand $\Delta\lambda$ als Funktion der Atomnummer Z untersucht und gefunden, daß $\Delta\lambda$ im Gebiete 29 Cu bis 22 Ti eine bedeutende Veränderung erleidet, die in Sommerfelds Formel für den Frequenzabstand

$$\frac{\Delta\nu}{(Z-3{,}5)^4}\cdot\frac{1}{R}=\frac{\alpha^2}{2^4}\left[1+\frac{5}{2}\cdot\frac{\alpha^2}{2^2}(Z-3{,}5)^2+\cdots\right]$$

nicht zum Ausdruck kommt. Diese Abweichung wird mit der nach Bohr bei diesen Elementen stattfindenden Komplettierung der Elektronenbesetzung in der M-Schale in Zusammenhang gebracht. Eine ähnliche Anomalie wäre außerdem für die Elemente 18 A bis 13 Al zu erwarten, was auch ihre bis zu 16 S ausgezogene Kurve andeutet (s. Fig. 1, ausgezogene Kurve).

Zur Untersuchung dieser Verhältnisse habe ich auf Vorschlag Herrn Prof. Siegbahns die Auflösung des $K\alpha_{1,2}$-Dubletts der auf 16 S zunächst folgenden Elemente versucht.

Meine Apparatur unterschied sich von der bei Siegbahn und Ray benutzten hauptsächlich dadurch, daß ich ein gewöhnliches Metallröntgenrohr vom Siegbahntypus mit Glühkathode anwandte, das mit einem Gleichspannungsaggregat bis 20 kV gespeist werden konnte. Zu meiner Verfügung stand ein Präzisionsvakuumspektrograph, der die bei dieser

[1]) Siehe M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Berlin 1924.
[2]) M. Siegbahn und B. B. Ray, Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **18**, Nr. 19, 1924

Untersuchung notwendigen sehr großen (bis zu $\varphi = 82^0$) Glanzwinkel gestattete. Mit 14 kV, 15 mA und einer Spaltbreite von 0,06 mm erhält man bei allen hier untersuchten Elementen in 30 Minuten gut exponierte Platten. Als Spaltbedeckung wurden rotgefärbte Celluloidhäutchen angewandt, außer bei Al, wo sich wegen der K-Diskontinuität von Aluminium 0,007 mm dicke Al-Folie ausgezeichnet bewährte.

Der Glanzwinkel φ wurde unter Benutzung der in Siegbahns „Spektroskopie der Röntgenstrahlen" angegebenen Wellenlängen und

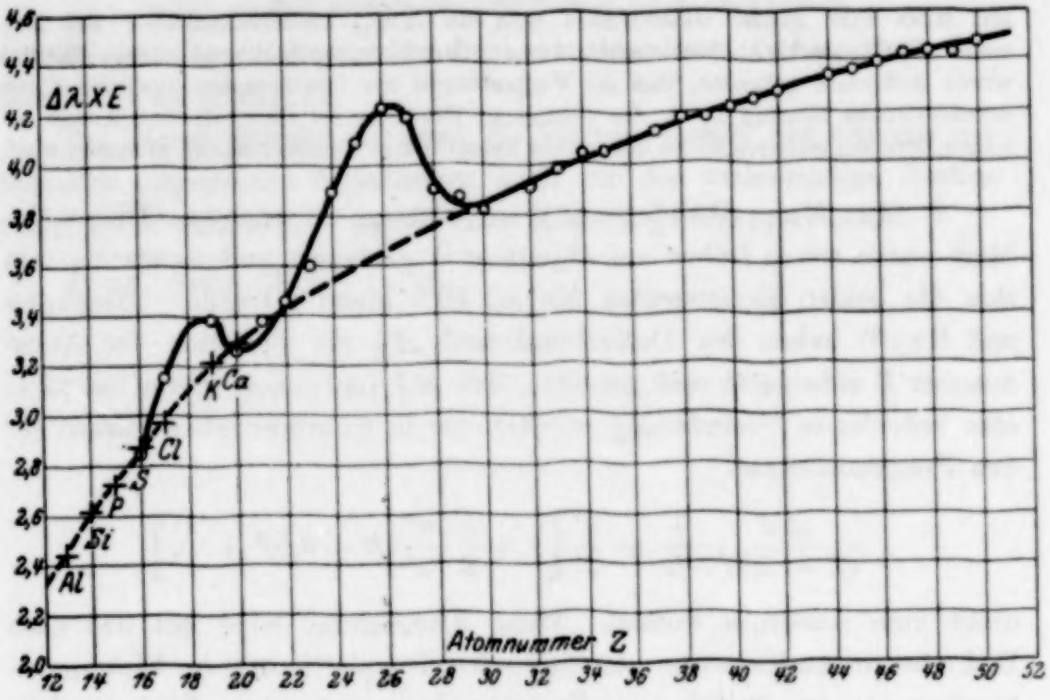


Fig. 1.

Gitterkonstanten aus der Braggschen Formel berechnet. Für Glimmer wurden jedoch die von A. Larsson [1]) mit Rücksicht auf die Abweichungen vom Braggschen Gesetz präzisionsbestimmten Gitterkonstanten benutzt. Die Messungen sind relativ. Aus dem zwischen den geschätzten Intensitätsmaxima gemessenen Abstand a zwischen den beiden Linien auf der Platte wurde $\Delta\lambda$ berechnet aus:

$$\Delta\lambda = \frac{2d}{n}\cos\varphi \,.\, \Delta\varphi,$$

$$\operatorname{tg}(\Delta 2\varphi) = \frac{a}{R}.$$

R = Abstand Kristall—Platte = 158,22 mm.

[1]) Axel Larsson, Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **19 A**, Nr. 14, 1925.

Die Messungsergebnisse sind in den folgenden Tabellen (1 bis 3) enthalten.

Tabelle 1. 13 Al.

Kristall: Quarz, Ordnung I, $\lg 2d = 3{,}92908 - 11$, $K\alpha_{1,2}\,\lambda = 8319{,}40$ X-E.

Platte	Emittierende Substanz	a mm	$\Delta 2\varphi$	$\Delta\lambda$ X-E.
117	Al (met.)	0,452	—	—
120	„	0,464	—	—
122	„	0,456	—	—
126	„	0,454	—	—
129	„	0,432	—	—
128	Al_2O_3 auf Cu	0,446	—	—
130	Al (met.)	0,464	—	—
133	„	0,468	—	—
131	Al_2O_3 auf Cu	0,435	—	—
132	„ „	0,448	—	—
	Mittel:	0,452	9,82′	2,44

Tabelle 2. 14 Si.

Kristall: Gips, Ordnung II, $\lg 2d = 4{,}18056 - 11$, $K\alpha_{1,2}\,2\lambda = 14\,218{,}34$ X-E.

Platte	Emittierende Substanz	a mm	$\Delta 2\varphi$	$\Delta\lambda$ X-E.
111	Si (amorph) auf Cu	0,308	—	—
112	„ „	0,315	—	—
113	SiO_2 „	0,311	—	—
114	„ „	0,313	—	—
115	Na_2SiO_3 „	0,311	—	—
116	„ „	0,310	—	—
	Mittel:	0,311	6,76′	2,58

Kristall: Quarz, Ordnung I, $\lg 2d = 3{,}92908 - 11$, $K\alpha_{1,2}\,\lambda = 7109{,}17$ X-E.

135	Si (amorph) auf Cu	0,181	—	—
138	„ „	0,181	—	—
136	SiO_2 „	0,180	—	—
137	„ „	0,173	—	—
	Mittel:	0,179	3,89′	2,63

Mittel der beiden Ordnungen 2,61.

Die Genauigkeit der Bestimmungen ist hauptsächlich von dem Werte des Abstandes a abhängig, der mit einem auf 0,001 mm ablesbaren Komparator bestimmt wurde. Die im Vergleich zu Abweichungen vom Braggschen Gesetz, Fehljustierung des Kristalls, Temperaturveränderung usw. unvergleichlich größte Fehlerquelle liegt darin, daß die Linien mit fallender Atomnummer, wachsender Wellenlänge oder wachsendem

Tabelle 3. 15 P.

Kristall: Glimmer, Ordnung III, $\lg 2d = 4{,}29843 - 11$, $K\alpha_{1,2}\, 3\lambda = 18425{,}13$ X-E.

Platte	Emittierende Substanz	a mm	$\Delta 2\varphi$	$\Delta\lambda$ X-E.
103	P_2O_5 auf Cu	0,349	—	—
104	„ „	0,350	—	—
84	Na_3PO_4 „	0,343	—	—
97	„ „	0,346	—	—
99	„ „	0,341	—	—
100	„ „	0,354	—	—
101	$Ba_3(PO_4)_2$ „	0,342	—	—
102	„ „	0,329	—	—
105	$Pb_3(PO_4)_2$ „	0,351	—	—
106	„ „	0,351	—	—
	Mittel:	0,346	7,52′	2,72

Tabelle 4. 16 S.

Platte	Kristall	Ordnung	Emittierende Substanz	a mm	a Mittel	$\Delta\lambda$ X-E.
86	Glimmer	III	CuS auf Cu	0,229	0,231	2,85
88	„	III	„ „	0,233		
142	Quarz	I	S „	0,140	0,140	2,91
159b	Kalkspat	I	S „	0,323	0,323	2,88
					Mittel:	2,88

Tabelle 5. 17 Cl.

Platte	Kristall	Ordnung	Emittierende Substanz	a mm	a Mittel	$\Delta\lambda$ X-E.
89	Glimmer	IV	NaCl auf Cu	0,600	—	—
91	„	IV	„ „	0,598	—	—
93	„	IV	„ „	0,591	0,596	2,93
90	„	III	„ „	0,202	—	—
92	„	III	„ „	0,203	0,203	2,98
140	Quarz	I	KCl „	0,135	—	—
147	„	I	„ „	0,133	0,134	2,99
					Mittel:	2,97

Tabelle 6. 19 K.

Platte	Kristall	Ordnung	Emittierende Substanz	a mm	a Mittel	$\Delta\lambda$ X-E.
95	Glimmer	V	KCl auf Cu	0,741	0,741	3,19
94	„	IV	„ „	0,311	0,311	3,23
139	Quarz	II	„ „	0,501	—	—
146	„	II	„ „	0,498	0,500	3,19
144	„	I	„ „	0,132	—	—
145	„	I	„ „	0,133	0,133	3,21
					Mittel:	3,21

Tabelle 7. 20 Ca.

Platte	Kristall	Ordnung	Emittierende Substanz	a mm	a Mittel	$\Delta\lambda$ X.E.
96	Glimmer	V	$CaSO_4$ auf Cu	0,487	—	3,29
141	Quarz	II	„ „	0,397	—	3,27
					Mittel:	3,28

Glanzwinkel breiter und diffuser werden. Bei 13 Al dürfte der Fehler in der Wellenlängendifferenz höchstens 5 Proz. erreichen, bei 15 P ungefähr 2 Proz. Durch Photometrieren dürften sich kaum bessere Resultate erhalten lassen, wie aus einigen Versuchen hervorgeht.

In Fig. 1 sind die erhaltenen Punkte in das von Siegbahn und Ray[1]) mitgeteilte $\Delta\lambda$-Z-Diagramm eingetragen. Die Punkte für 20 Ca, 19 K, 17 Cl und 16 S stammen aus früheren Messungen von Hjalmar[2]).

Die neuen Werte fallen gut mit einer Kurve (in Fig. 1 gestrichelt) zusammen, die von höheren Atomnummern durch 30 Zn, 20 Ca und 16 S geht. Nach diesen Ergebnissen würde sich also die erwartete Anomalie auf die Elemente 19 K und 17 Cl beschränken; ich habe daher die Untersuchung bis 20 Ca weitergeführt. Die Tabellen 4 bis 7 enthalten die Ergebnisse.

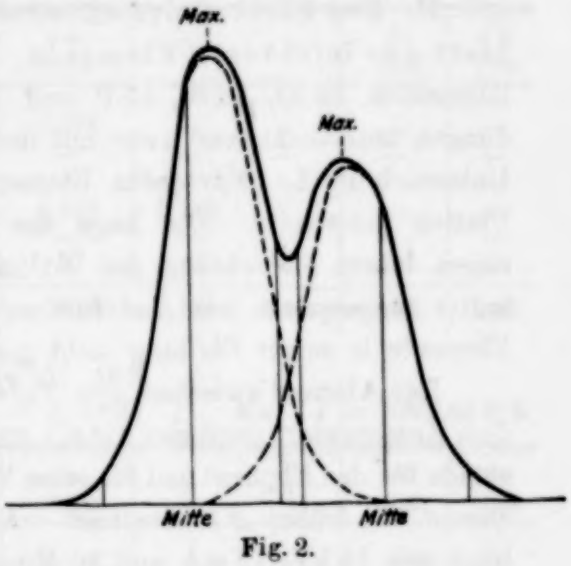


Fig. 2.

Die Werte für 16 S und 20 Ca stimmen gut mit den älteren überein, für 19 K und 17 Cl wurden aber bedeutend kleinere Werte erhalten. Es ist zu bemerken, daß bei Benutzung von geringerer Dispersion sich die Linien auf der Platte teilweise überdecken. Wenn man nun zwischen den geschätzten Mittelpunkten der Linien mißt, so erhält man zufolge Kontrastwirkung immer zu große Werte. Man schreibt nämlich der Umgebung des Dubletts ungefähr dieselbe Schwärzung wie dem Gebiete zwischen den beiden Linien zu (s. Fig. 2). Wenn die in Fig. 2 ausgezogene Kurve die Intensitätsverhältnisse des Dubletts darstellt, ist man

[1]) M. Siegbahn und B. B. Ray, l. c.

[2]) E. Hjalmar, ZS. f. Phys. **1**, 439, 1920; Phil. Mag. **41**, 675, 1921; ZS. f. Phys. **7**, 341, 1921.

ferner dazu gezwungen, die beiden Komponenten auseinanderzubringen (gestrichelte Kurve), wobei sich der wahre Abstand der Maxima ein wenig vergrößert. Der Vorteil ist einleuchtend, die Kristalle so zu wählen, daß der Glanzwinkel und damit die Dispersion sehr groß wird.

Einige Versuchsplatten mit kleiner Dispersion gaben Werte, die mit den älteren, höheren, ziemlich gut übereinstimmten. Die Frage, ob dies von einem Unterschied in der chemischen Bindung abhängt oder durch die oben angegebene optische Fehlerquelle erklärt werden kann, muß noch offengelassen werden. Auch liegt die Möglichkeit vor, daß die Störung durch Satelliten hervorgerufen wird.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, wurde zur Untersuchung von 13 Al als emittierende Substanz sowohl Al-Metall als auch Al_2O_3 auf Cu eingerieben benutzt. Bei der angewandten großen Dispersion ergab sich, daß das Dublett bei Al_2O_3 im Verhältnis zu Al-Metall eine für das freie Auge sichtbare, bedeutende Verschiebung gegen kürzere Wellenlängen erlitten hatte. Anläßlich dieses Umstandes wurde die im folgenden mitgeteilte Untersuchung begonnen.

II. Der Einfluß der chemischen Bindung auf das $K\alpha_{1,2}$-Dublett der leichteren Elemente. Der genannte Effekt wurde an den Elementen 13 Al, 14 Si, 15 P und 16 S und an einigen ihrer Verbindungen untersucht, und zwar mit derselben Apparatur wie in der obigen Untersuchung I. Für jedes Element sind hier also wenigstens zwei Platten notwendig. Die Lage des Dubletts wurde im Verhältnis zu einem feinen Fadenkreuz aus Wolframdraht bestimmt, das am Plattenhalter eingespannt war und für verschiedene Aufnahmen an demselben Elemente in seiner Stellung nicht geändert werden durfte.

Der Abstand zwischen dem Fadenkreuz und der α_1-Linie wurde mit dem Komparator gemessen ($\Delta\alpha_1$) und aus der Differenz (b) dieser Abstände für das Element und für seine Verbindung wird die Verschiebung $\delta\lambda$ ebenso wie früher $\Delta\lambda$ berechnet. Alle Aufnahmen wurden in Nummerfolge mit 14 kV, 15 mA und 30 Minuten Belichtung gemacht. Die Voltdifferenzen ΔV sind aus Einsteins Formel $eV = h\nu$ berechnet. Von den erhaltenen Resultaten seien folgende angeführt (Tabelle 8 bis 11).

Wie aus den Tabellen hervorgeht, sind die Verschiebungen ganz bedeutend und erreichen dieselbe Größenordnung wie der Dublettenabstand. Die Möglichkeit, die Linien einer Verbindung zu erhalten, hängt natürlich von ihrer Beständigkeit bei den extremen Verhältnissen im Brennfleck ab. Die einstweilen beste Methode für genauere Bestimmungen der Röntgenemissionsspektren chemischer Verbindungen dürfte,

Tabelle 8. 13 Al.

Kristall: Quarz, Ordnung I, $\lg 2d = 3{,}92908 - 11$, $K\alpha_{1,2}\,\lambda = 8319{,}40$ X-E.

Platte	Emittierende Substanz	$\Delta\alpha_1$ mm	$\Delta\alpha_1$ Mittel	b	$\Delta 2\varphi$	$\delta\lambda$ X-E.	ΔV Volt
130	Al (met.)	0,365	—	—	—	—	—
133	„	0,365	0,365	—	—	—	—
131	Al_2O_3 auf Cu	0,049	—	—	—	—	—
132	„ „	0,042	0,046	0,319	6,93′	1,72	0,31

Tabelle 9. 14 Si.

Kristall: Quarz, Ordnung I, $\lg 2d = 3{,}92908 - 11$, $K\alpha_{1,2}\,\lambda = 7109{,}17$ X-E.

Platte	Emittierende Substanz	$\Delta\alpha_1$ mm	$\Delta\alpha_1$ Mittel	b	$\Delta 2\varphi$	$\delta\lambda$ X-E	ΔV Volt
135	Si (amorph) auf Cu	0,489	—	—	—	—	—
138	„ „	0,479	0,484	—	—	—	—
136	SiO_2 „	0,644	—	—	—	—	—
137	„ „	0,642	0,643	0,159	3,46′	2,34	0,57

Tabelle 10. 15 P.

Kristall: Quarz, Ordnung I, $\lg 2d = 3{,}92908 - 11$, $K\alpha_{1,2}\,\lambda = 6141{,}71$ X-E.

Platte	Emittierende Substanz	$\Delta\alpha_1$ mm	$\Delta\alpha_1$ Mittel	b	$\Delta 2\varphi$	$\delta\lambda$ X-E.	ΔV Volt
149	P (rot) auf Cu	0,273	0,273	—	—	—	—
150	P_2O_5 „	0,423	—	—	—	—	—
152	Na_3PO_4 „	0,423	—	—	—	—	—
153	„ „	0,421	0,422	0,149	—	—	—
154 *	P_2O_5 „	0,443	—	—	—	—	—
155 b	P (rot) „	0,298	—	0,145	—	—	—
			Mittel:	0,147	3,19′	2,72	0,89

Tabelle 11. 16 S.

Kristall: Kalkspat, Ordnung I, $\lg 2d = 3{,}78233 - 11$, $K\alpha_{1,2}\,\lambda = 5362{,}33$ X-E.

Platte	Emittierende Substanz	$\Delta\alpha_1$ mm	$\Delta\alpha_1$ Mittel	b	$\Delta 2\varphi$	$\delta\lambda$ X-E.	ΔV Volt
159 a	S auf Al	0,795	—	—	—	—	—
164	$BaSO_4$ „	1,138	—	0,343	7,45′	3,05	1,31

* Der Plattenhalter neu eingestellt.

wie schon Lindh [1]) erwähnt hat, in der Benutzung von Sekundärstrahlen bestehen. Die Oxyde der drei leichtesten Elemente (Tabelle 8 bis 10) zeigen kein Anzeichen von Dissoziation, die sich durch Auftreten des dem reinen Elemente eigenen Dubletts zu erkennen geben würde. Wenn

[1]) A. E. Lindh, Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **18**, Nr. 34, 1924.

Al_2O_3, SiO_2 und P_2O_5 durch bzw. K_3AlO_3, Na_2SiO_3 und Na_3PO_4 ersetzt werden, können keine Veränderungen der Verschiebungen festgestellt werden.

Um den Effekt sicherzustellen, wurde eine Aufnahme von einem Gemisch von P_2O_5 und rotem Phosphor gemacht, wobei, wie zu erwarten war, ein deutliches Triplett erhalten wurde. Bei 16 S wurden statt des

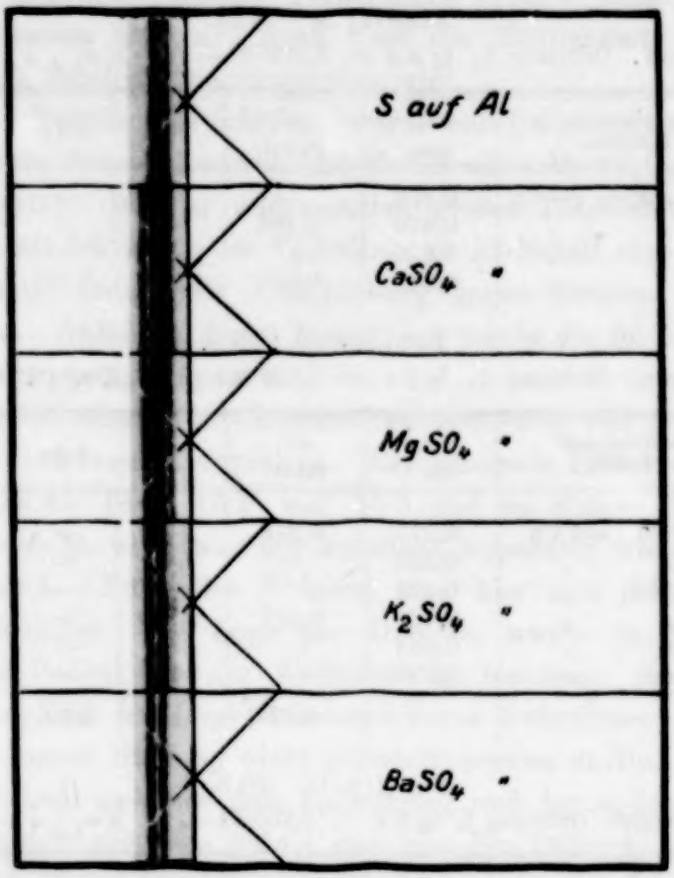


Fig. 3.

Oxyds Sulfate benutzt. Diese sind offenbar weniger beständig, da es schwer war, die Schwefellinien des Sulfats ohne ein gleichzeitiges Auftreten der Linien von reinem Schwefel zu erhalten. Fig. 3 zeigt die allmähliche Abnahme des S-Dubletts auf Grund der verschiedenen Beständigkeit und die entsprechende Verstärkung des Sulfatschwefeldubletts. Reiner Schwefel auf Al-Antikathode gibt ein einfaches Dublett, da aber α_1 in diesem Dublett fast vollständig mit α_2 im Sulfatdublett zusammenfällt, erhält man in diesem Falle ein „Triplett".

III. Röntgenemissionsspektren und chemische Bindung. Lindh und Lundquist[1]) haben einen Einfluß der chemischen Bindung auf die Röntgenemissionsspektren nachgewiesen, indem sie bei den Elementen 15 P, 16 S und 17 Cl fanden, daß die Struktur der $K\beta_1$-Linie eigentümliche Veränderungen zeigt, die offenbar von den chemischen Verhältnissen der emittierten Substanz abhängig sind. Ray[2]) hat Andeutungen einer Abnahme des Dublettenabstandes $K\alpha_{1,2}$ mit steigender Valenz für die Elemente 17 Cl, 23 Va und 26 Fe gefunden. Auch für das in allen Verbindungen monovalente Kaliumatom waren Veränderungen festzustellen. Besonders bei 17 Cl dürften jedoch die angewandten Verbindungen mit fünf- und siebenwertigem Chlor in der Wärme wenig beständig sein.

Die im vorhergehenden Abschnitt mitgeteilten Untersuchungen zeigen, daß auch die zentralsten Bahnen des Atoms einem mit den derzeitigen experimentellen Hilfsmitteln meßbaren Einfluß von Nachbaratomen unterworfen sind. Die festgestellten Verschiebungen liegen sicher auch bei schwereren Atomen vor, da die von Dolejsek[3]) für die Elemente 17 Cl bis 21 Sc gemessene Linie α'' der infolge der Verhältnisse im Brennfleck auftretenden teilweisen Dissoziation der angewandten Salze zuzuschreiben sein dürfte. Auch das Dublett $\alpha_3\alpha_4$ ist einer ähnlichen Verschiebung unterworfen. Auch die von Lindh und Lundquist gefundenen anomalen Verhältnisse der β_1- und β_x-Linien der leichteren Elemente dürften durch gleichzeitiges Auftreten der Linien der Verbindung und der durch Dissoziation entstehenden Elemente zu erklären sein. Tabelle 12 gibt eine Zusammenfassung für die bisher erhaltenen Resultate der K-Serie.

Die Absorptionskanten sind von Lindh[4]), die $\beta_1\beta_x$-Linien von Lindh und Lundquist[5]) gemessen. Die angegebene Verschiebung der β-Linien wurde unter der Annahme erhalten, daß wirklich zwei β-Linien vorliegen. Da die Wellenlänge der β_x^1-Linie ziemlich genau mit dem Mittel aus den Wellenlängen der beiden β_1- und β_x-Linien zusammenfällt, dürfte die Verschiebung die ungefähre Größenordnung des halben Abstandes $\beta_1 - \beta_x$ erreichen. Wenn andererseits die β-Linie einfach und somit β_x die verschobene Vereinigungslinie wäre, so wäre

---

[1]) A. E. Lindh und O. Lundquist, ebenda **18**, Nr. 14, 34, 35, 1924.
[2]) B. B. Ray, Phil. Mag. **49**, 168, Januar 1925.
[3]) V. Dolejsek, C. R. **174**, 441, 1922.
[4]) A. E. Lindh, Diss. Lund 1923; ZS. f. Phys. **31**, 210, 1925.
[5]) A. E. Lindh und O. Lundquist, l. c.

Tabelle 12.

Atom	Substanzen	Verschiebung der					
		K-Abs.-Kanten		$K\beta$-Linien		$K\alpha$-Linien	
		X-E.	ΔV	X-E.	ΔV	X-E.	ΔV
13 Al	$Al - Al_2O_3$	—	—	—	—	1,72	0,31
14 Si	$Si - SiO_2$	23,5	6,4	—	—	2,34	0,57
15 P	P (rot) $- P_2O_5$	15,9	5,9	(5)	(1,7)	2,72	0,89
16 S	$S - BaSO_4$	20,9	10,3	(4)	(1,6)	3,05	1,31

die Verschiebung der β-Linie doppelt so groß wie der in der Tabelle angegebene Wert. Hier müssen jedoch die Intensitätsverhältnisse der diffuseren β-Linien bei den Messungen eine große Rolle spielen. Gegenwärtig ist auch wenig von dem Einfluß der Valenz auf den gemessenen Verschiebungen der Linien zu sagen, wir wissen ja nichts von den Valenzbedingungen der Atome im Brennfleck. Die obenerwähnte Sekundärstrahlmethode ist hier wahrscheinlich von großer Bedeutung.

Auf jeden Fall scheint der Erwartung gemäß die Verschiebung der Absorptionskante am größten zu sein; je mehr sich die Übergänge dem Kerne nähern, desto geringer wird der chemische Einfluß. Die für $K\alpha_{1,2}$ gefundene Veränderung dürfte hauptsächlich den L_2- und L_3-Niveaus zuzuschreiben sein. Ferner ist auch zu bemerken, daß die ausgeprägte Steigerung der hier gefundenen Verschiebung mit der Atomnummer (oder Valenz) bei den Absorptionskanten nicht zum Vorschein kommt.

Ich beabsichtige die Untersuchungen auch auf die L-Serie zu erstrecken.

Es sei mir gestattet, für die Anregung dieser Arbeit und für die ausgezeichnete Apparatur, die mir zur Verfügung gestellt wurde, Herrn Prof. Dr. Manne Siegbahn auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Upsala, Physikalisches Institut, Juni 1925.

Das Gleichgewicht zwischen Strahlung und Materie.

Von **Wilhelm Westphal** in Berlin.

(Eingegangen am 3. Juli 1925.)

Im Anschluß an eine Kritik einer von Syrkin gegebenen Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes wird die Verteilung der Energie auf Strahlung und Moleküle im stationären Zustande berechnet für den einfachen Fall, daß die Moleküle eine einzige Eigenfrequenz haben.

Vor kurzem hat J. K. Syrkin[1]) eine Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes mitgeteilt, welche auf einer Betrachtung der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie beruht. Das Gleichgewicht zwischen Strahlung und Materie wird dabei in Analogie zur Verdampfung gesetzt und nach der Formel von Stern-Tetrode berechnet. Hierbei werden jedoch gewisse Annahmen gemacht, die die Ableitung völlig illusorisch machen. Ich will dabei nur auf eines hinweisen. Syrkin schreibt den von der Materie absorbierten Strahlungsquanten eine um den mittleren Betrag $\bar{\varepsilon}$ größere Energie zu als den freien Quanten und identifiziert diesen Betrag mit der Energiedifferenz zwischen den beiden zugehörigen Elektronenniveaus des absorbierenden Atoms. Er übersieht dabei, daß er bei dieser Betrachtungsweise dem Quant, dessen Charakter als Strahlung ja während der Dauer der Absorption verlorengeht, den gleichen Betrag $\varepsilon = h\nu$ von seiner Energie abziehen muß. Daß im Endergebnis doch schließlich das richtige Strahlungsgesetz herauskommt, liegt nur daran, daß die Summe der Überlegungsfehler schließlich den Wert Null ergibt.

Die Analogie mit dem Verdampfungsprozeß ist überhaupt nicht durchführbar, weil die energetischen Bedingungen in beiden Fällen völlig verschiedene sind. Absorbierte Quanten haben, wenn man Geschwindigkeitsänderungen des absorbierenden Atoms während der Verweilzeit der Strahlung an ihm ausschließt, die gleiche Energie wie im freien Zustande, und es existiert daher kein Analogon zur latenten Verdampfungswärme.

Trotzdem kann man natürlich durch Anwendung des zweiten Hauptsatzes, ebenso wie das Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit, so

---

[1]) J. K. Syrkin, ZS. f. Phys. **31**, 836, 1925.

auch das Gleichgewicht zwischen Strahlung und Materie berechnen, indem man den allgemeinen Ansatz für die Entropie eines Systems macht, das aus einer Anzahl absorbierender Moleküle und freier und absorbierter Strahlung besteht und den Zustand maximaler Entropie aufsucht.

Wenn die Rechnung auch kein neues Ergebnis bietet, so ist es doch vielleicht nicht ohne Interesse, sie durchzuführen. Wir wollen dabei von dem Ansatze ausgehen, der S. Bose[1]) zur Ableitung des Strahlungsgesetzes geführt hat, und an den anknüpfend A. Einstein[2]) die Quantentheorie des idealen Gases abgeleitet hat. Der Einfachheit halber betrachten wir ein in das Volumen V eingeschlossenes System von N Molekülen eines idealen Gases. Das Volumen sei ferner mit stationärer Strahlung gefüllt. Die Moleküle haben eine Eigenfrequenz ν_0, wobei wir von dem Einfluß des Dopplereffekts absehen wollen. Die Gesamtenergie des Systems sei E. Diese verteilt sich auf die translatorische Energie der Moleküle (E_1), die freie Strahlungsenergie (E_2) und die zeitweilig von den Molekülen absorbierte Energie (E_3).

Wir bezeichnen mit x_ε die Zahl der Zellen im Phasenraum der Moleküle, welche einer Energie der Moleküle zwischen $\varepsilon = \frac{1}{2} m v^2$ und $\varepsilon + d\varepsilon = \frac{1}{2} m (v + dv)^2$ entsprechen, mit y_ν die Zahl der Zellen im Phasenraum der freien Strahlung, welche dem Schwingungszahlbereich von ν bis $\nu + d\nu$ entsprechen. Dabei ist in bekannter Weise

$$x_\varepsilon = \frac{4\pi m^3 v^2 dv}{h^3} \cdot V \tag{1}$$

und

$$y_\nu = \frac{8\pi \nu^2 d\nu}{c^3} \cdot V. \tag{2}$$

Gemäß den Ansätzen von Bose und Einstein sei ferner p_i^ε die Zahl der Zellen im Phasenraum der Molekularbewegung, in denen sich i Moleküle der Energie ε befinden, q_k^ν die Zahl der Zellen im Phasenraum der freien Strahlung, in denen sich k Quanten der Schwingungszahl ν befinden. Dann gilt

$$x_\varepsilon = \sum_i p_i^\varepsilon, \tag{3}$$

$$y_\nu = \sum_k q_k^\nu. \tag{4}$$

---

[1]) S. Bose, ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924.
[2]) A. Einstein, Berl. Ber. 1924, S. 261; 1925, S. 3 u. 18.

Sei die Zahl der Moleküle mit der Energie ε gleich N_ε, die Zahl der freien Quanten der Schwingungszahl ν gleich n_ν, so gilt ferner

$$N_\varepsilon = \sum_i i\, p_i^\varepsilon, \tag{5}$$

$$n_\nu = \sum_k k\, q_k^\nu. \tag{6}$$

Die Gesamtzahl der Moleküle ist

$$N = \sum_\varepsilon N_\varepsilon = \sum_\varepsilon \sum_i i\, p_i^\varepsilon. \tag{7}$$

Von den N Molekülen sei der Bruchteil γ erregt. Die Gesamtzahl der „Zellen", die für absorbierte Quanten zur Verfügung stehen, ist dann gleich N. Von diesen sind γN mit einem Quant, $(1-\gamma)\,.\,N$ mit keinem Quant besetzt. Höhere Besetzungen kommen gemäß der gemachten Voraussetzung nicht vor.

Die Wahrscheinlichkeit eines durch bestimmte Werte der p_i^ε, q_k^ν und γ definierten Zustandes ist gegeben durch

$$W = \prod_\varepsilon \frac{x_\varepsilon!}{\prod_i p_i^\varepsilon!} \cdot \prod_\nu \frac{y_\nu!}{\prod_k q_k^\nu!} \cdot \frac{N!}{(\gamma N)!\,[(1-\gamma)N]!}. \tag{8}$$

Unter Anwendung der Stirlingschen Formel kann man dies auch schreiben:

$$W = \prod_\varepsilon \prod_i \left(\frac{x_\varepsilon}{p_i^\varepsilon}\right)^{p_i^\varepsilon} \cdot \prod_\nu \prod_k \left(\frac{y_\nu}{q_k^\nu}\right)^{q_k^\nu} [\gamma^\gamma (1-\gamma)^{1-\gamma}]^{-N}. \tag{9}$$

Es ist daher die Entropie des Systems

$$S = k \log W = k \left\{ \sum_\varepsilon \sum_i p_i^\varepsilon \,.\, \log \frac{x_\varepsilon}{p_i^\varepsilon} + \sum_\nu \sum_k q_k^\nu \log \frac{y_\nu}{q_k^\nu} \right.$$
$$\left. - N[\gamma \log \gamma + (1-\gamma) \log (1-\gamma)] \right\}. \tag{10}$$

Es ist ferner die Energie des Systems

$$E = \sum_\varepsilon \varepsilon \sum_i i\, p_i^\varepsilon + \sum_\nu h\nu \sum_k k\, q_k^\nu + N\gamma h \nu_0 = \sum_\varepsilon \varepsilon\, N_\varepsilon$$
$$+ \sum_\nu n_\nu h\nu + N\gamma h \nu_0. \tag{11}$$

Wir finden jetzt den Gleichgewichtszustand in bekannter Weise aus der Bedingung $\delta S = 0$, unter den Nebenbedingungen

$$\delta E = 0, \quad \delta N = 0, \quad \delta \sum_\varepsilon x_\varepsilon = 0, \quad \delta \sum_\nu y_\nu = 0.$$

Es ergibt sich dann:

a) für die translatorische Energie

$$p_i^\varepsilon = x_\varepsilon \cdot A\, e^{-i(\eta+\beta\varepsilon)} \tag{12}$$

und daraus gemäß (3), (5) und (7)

$$A = 1 - e^{-(\eta+\beta\varepsilon)}, \tag{13}$$

$$N_\varepsilon = \frac{x_\varepsilon}{\lambda\, e^{\beta\varepsilon} - 1}, \tag{14}$$

wobei

$$\lambda = e^{\eta}; \tag{15}$$

b) für die freie Strahlungsenergie

$$q_k^\nu = y_\nu\, A'\, e^{-\beta h\nu} \tag{16}$$

und daraus gemäß (4) und (6)

$$A' = 1 - e^{-k\beta h\nu}, \tag{17}$$

$$n_\nu = \frac{y_\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}; \tag{18}$$

c) für die absorbierte Energie

$$\delta\gamma \cdot \log\frac{\gamma}{1-\gamma} = \delta\gamma \cdot \beta h\nu_0 \tag{19}$$

oder

$$\gamma = \frac{e^{-\beta h\nu_0}}{1 + e^{-\beta h\nu_0}}, \quad 1-\gamma = \frac{1}{1 + e^{-\beta h\nu_0}}, \tag{20}$$

in Übereinstimmung mit dem Boltzmannschen Satz.

Einsetzung dieser Werte ergibt für die Entropie

$$\begin{aligned} S = k\Big\{ &\sum_\varepsilon x_\varepsilon \frac{\eta+\beta\varepsilon}{e^{\eta+\beta\varepsilon}-1} + \sum_\nu y_\nu \frac{\beta h\nu}{e^{\beta h\nu}-1} + \frac{N\beta h\nu}{e^{\beta h\nu}+1} \\ &- \sum_\varepsilon x_\varepsilon \cdot \log\left(1 - e^{-(\eta+\beta\varepsilon)}\right) - \sum_\nu y_\nu \log\left(1 - e^{-\beta h\nu}\right) \\ &+ N \cdot \log\left(1 + e^{-\beta h\nu_0}\right)\Big\} \end{aligned} \tag{21}$$

und für die Energie

$$E = E_1 + E_2 + E_3 = \sum_\varepsilon \frac{\varepsilon x_\varepsilon}{e^{\eta+\beta\varepsilon}-1} + \sum_\nu \frac{y_\nu h\nu}{e^{\beta h\nu}-1} + \frac{N h\nu_0}{e^{\beta h\nu_0}+1}. \tag{22}$$

Aus der Bedingung $dE = T\,dS$ folgt in bekannter Weise, wie durch Einsetzen leicht festzustellen ist,

$$\beta = \frac{1}{kT}. \tag{23}$$

In Gleichung (22) ist daher enthalten:

a) Das quantentheoretisch modifizierte Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz, und zwar formal übereinstimmend mit dem Einsteinschen Ergebnis. Das war wegen der gleichen Grundannahmen zu erwarten. Zu erörtern bleibt noch, ob der Grad der Entartung durch das Hinzutreten der Strahlung modifiziert wird.

b) Das Plancksche Strahlungsgesetz, dessen Ableitung hier der Boseschen Ableitung ganz analog ist.

c) Die in Form absorbierter Strahlung in den Molekülen enthaltene Energie.

Es läßt sich nun ohne weiteres zeigen, daß der Entartungsgrad des Gases auf Grund der vorstehenden Überlegungen durch das Vorhandensein der Strahlung nicht geändert wird. Nach Einsetzung des Wertes von x_s aus (1) ergibt sich, wie bei Einstein durch Integration:

$$E_1 = \frac{3}{2} k T \left(\frac{2 \pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} \psi_1(\lambda), \tag{24}$$

wobei wieder $\lambda = e^{\eta}$ und $\psi_1(\lambda) = \sum_1^\infty \lambda^{-n} n^{-3/2}$ und ferner aus (7), (14) und (15)

$$N = \left(\frac{2 \pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} V . \psi_2(\lambda), \quad \psi_2(\lambda) = \sum_1^\infty \lambda^{-n} n^{-3/2}, \tag{25}$$

und daraus schließlich

$$E_1 = \frac{3}{2} N k T \frac{\psi_1(\lambda)}{\psi_2(\lambda)}. \tag{26}$$

Als praktisch gegeben wird man in der Regel die Temperatur T und die Molekülzahl N anzusehen haben. Dann ist die Energie E_1 und der für die Entartung maßgebende Faktor $\frac{\psi_1(\lambda)}{\psi_2(\lambda)}$ durch (24) und (25), also durch N und T, eindeutig gegeben, unbeeinflußt durch die Anwesenheit der Strahlung. Daß das so sein muß, folgt natürlich schon daraus, daß die Entropie des Gesamtsystems gleich der Summe der Entropien der drei Teilsysteme ist.

Es ist klar, daß sich an den Schlußfolgerungen nichts ändert, wenn man statt der Moleküle mit einer Eigenschwingung Bohrsche Atome mit mehreren Energiestufen annehmen würde. In diesem Falle wären

die Arbeiten von M. Planck[1]) und R. Becker[2]) über die Wahrscheinlichkeit der einzelnen Quantenzustände zu berücksichtigen.

Berücksichtigt man die Wirkung des Dopplereffekts, so hat man als für den Bereich von ν bis $\nu + d\nu$ absorptionsfähige Moleküle nur denjenigen Bruchteil der gesamten Moleküle in Rechnung zu setzen, dessen Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ liegt, wobei diese Geschwindigkeitsgrenzen diejenigen sind, welche gemäß dem Dopplerprinzip die Eigenschwingung ν_0 in die Schwingungen des betrachteten Frequenzbereichs von ν bis $\nu + d\nu$ überführen.

Berlin, Juni 1925.

---

[1]) M. Planck, Ann. d. Phys. (4) 75, 672, 1924.
[2]) R. Becker, ZS. f. Phys. 18, 325, 1923.

Bemerkungen zur Theorie der Atomstruktur.

Von **P. Jordan** in Göttingen.

(Eingegangen am 8. Juli 1925.)

Die Kombination der Paulischen Zuordnung der Komplexterme in schwachen und starken Feldern für den Fall der Spektren erster Stufe mit der neuen Paulischen Konstruktion der Zustandsmannigfaltigkeit eines Atoms ermöglicht, die einzelnen Spektralterme in den Spektren erster Stufe in bestimmterer Weise, als es bisher möglich schien, den verschiedenen Einstellungskombinationen der Valenzelektronen zuzuordnen.

Durch zwei Arbeiten von Pauli[1]) und Heisenberg[2]) ist die Theorie der Multiplettstruktur und der Zeemaneffekte wesentlich gefördert und in Zusammenhang mit der Theorie des periodischen Systems in der Stonerschen Form gebracht. Nach der Paulischen Theorie ist die Zustandsmannigfaltigkeit eines Atoms in einem starken Magnetfeld abzuleiten durch Kombination der verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten der einzelnen Elektronen. Der Zustand jedes einzelnen Elektrons im starken Felde ist zu beschreiben durch vier Quantenzahlen, die wir hier im Anschluß an die Landésche Normierung[3]) und Schreibweise mit n, K, J, m bezeichnen wollen. Die Mannigfaltigkeit der von ihnen angenommenen Werte stimmt überein mit der Wertemannigfaltigkeit der gleichbezeichneten Quantenzahlen eines Dublettatoms. Statt J kann auch eine Quantenzahl eingeführt werden, die bei Landé m_R genannt ist, und die wir im Anschluß an eine ältere Paulische Bezeichnungsweise μ nennen wollen[4]). Bei der Zusammensetzung der Elektronen zum Atom (im starken Felde!) addieren sich die äquatorialen Quantenzahlen m und die durch $m + \mu$ gemessenen magnetischen Energien der einzelnen Elektronen. Die Kombinationsmöglichkeiten der Elektronenzustände sind eingeschränkt durch die Forderung, daß für je zwei verschiedene Elektronen der Quantenzahlen n, K, J, m bzw. n', K', J', m' stets

$$(n - n')^2 + (K - K')^2 + (J - J')^2 + (m - m')^2 \neq 0 \qquad (1)$$

sein soll.

---

[1]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.

[2]) W. Heisenberg, ebenda. Durch die Freundlichkeit von Herrn Heisenberg war mir diese Arbeit schon vor dem Erscheinen zugänglich.

[3]) A. Landé, ZS. f. Phys. **19**, 112, 1923. Diese sowie die in Anm. 1 genannte Paulische Arbeit werden hier als bekannt vorausgesetzt.

[4]) Das Verhältnis der hier gebrauchten Bezeichnungen zu den Paulischen ist: $K = k_1 - \frac{1}{2}$, $J = k_2 = j + \frac{1}{2}$, $m = m_1$, $\mu = m_2 - m_1$.

Wir betrachten zunächst die Paulische Konstruktion des „ungestrichenen" Triplett-Singulettsystems der Erdkalien aus den verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten der beiden Valenzelektronen. Für jedes einzelne Elektron von gegebenem n, K gibt es folgende Wertepaare m, μ

$$\begin{aligned}
&(A)\ m = \pm\tfrac{1}{2}, \pm\tfrac{3}{2}, \cdots, \pm(K-1) && \text{mit } \mu = \tfrac{1}{2} \text{ und } \mu = -\tfrac{1}{2},\\
&(A')\ m = K && \text{mit } \mu = \tfrac{1}{2},\\
&(A'')\ m = -K && \text{mit } \mu = -\tfrac{1}{2}.
\end{aligned}$$

Einen Term des Triplett-Singulettsystems des Atoms erhalten wir durch Kombination einer Einstellung $n = n^{(1)} \geqq n_0$, $K = K^{(1)}$, $\mu = \mu^{(1)}$, $m = m^{(1)}$ des Leuchtelektrons mit einer Einstellung $n = n^{(2)} = n_0 = \text{const.}$, $K = K^{(2)} = \frac{1}{2}$, $\mu = \mu^{(2)}$, $m = m^{(2)}$ des zweiten Valenzelektrons. Dabei ist nur die Vorschrift (1) zu beachten. Für die Quantenzahlen des Atomzustandes gilt $n = n^{(1)}$, $K = K^{(1)}$, $\mu = \mu^{(1)} + \mu^{(2)}$, $m = m^{(1)} + m^{(2)}$. Man erhält danach als Mannigfaltigkeit der μ, m des Atoms, wenn wir $(n-n_0)^2 + (K-\frac{1}{2})^2 \neq 0$ voraussetzen:

$$\begin{aligned}
&(B)\ m = -K+\tfrac{3}{2}, -K+\tfrac{5}{2}, \cdots, K-\tfrac{1}{2}, K+\tfrac{1}{2} && \text{mit } \mu = 1,\\
&(B')\ m = -K-\tfrac{1}{2}, -K+\tfrac{1}{2}, \cdots, K-\tfrac{5}{2}, K-\tfrac{3}{2} && \text{mit } \mu = -1,\\
&(B'')\ m = -K+\tfrac{1}{2}, -K+\tfrac{3}{2}, \cdots, K-\tfrac{3}{2}, K-\tfrac{1}{2} && \text{mit } \mu = 0.
\end{aligned}$$

Und zwar erhält man jedes der Wertpaare m, μ in (B), (B') aus je einer Kombination der Elektronenzustände, dagegen (B'') auf je zwei verschiedene Weisen.

Als Wertemannigfaltigkeit der Quantenzahlen n, K, J, m des Atoms haben wir, wenn wir den bei Pauli ausführlich erörterten Fall $K = \frac{1}{2}$ außer Betracht lassen: $J = K-1$ oder K oder $K+1$; $m = 0, \pm 1, \cdots, \pm(J-\frac{1}{2})$. Die Terme mit $J = K$ treten je zweimal auf, unterschieden durch die fünfte Quantenzahl $R = \frac{3}{2}$ oder $R = \frac{1}{2}$. Für $J = K \pm 1$ ist stets $R = \frac{3}{2}$. Aus diesen Quantenzahlen R, J, m sind nun die zugehörigen μ, m zu berechnen durch Gleichungen, die nach Pauli[1]) aus der Neigungstheorie des Zeemaneffekts („Schema I" in der Bezeichnung von Heisenberg) abgeleitet werden können. Sie lauten (sofern nicht verkehrte Terme vorliegen):

$$\left.\begin{aligned}
&\mu = J - K \quad \text{für} \quad m \geqq R-K,\\
&\mu = m - (R-J) \ \text{für} \ m \leqq R-K.
\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

[1]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **20**, 371, 1924.

Nach dem über die Wertmannigfaltigkeit J, m Gesagten erkennt man nun[1]), daß aus ihr durch (2) für $R = \frac{3}{2}$ jedes Wertepaare m, μ in (B), (B'), (B'') einmal hervorgeht, und für $R = \frac{1}{2}$ jedes der Paare (B'') noch einmal erzeugt wird — im Einklang mit dem oben über die Anzahl der additiven Erzeugungsmöglichkeiten von (B), (B'), (B'') Festgestellten. Von den je zwei Einstellungskombinationen, die auf eins der Zahlenpaare (B'') führen, ist also die eine dem Triplett- und die andere dem Singulettsystem zuzusprechen. Wie diese Verteilung geschieht, ist durch die bisherigen Formulierungen noch offen gelassen.

Wir untersuchen nun die Verträglichkeit der Zuordnung (2) mit der Hypothese, daß in allen Fällen jedes der Atomelektronen als in einer bestimmten Elektronenschale n_{kj}[2]) enthalten angesehen werden kann. Diese Hypothese muß in ihrer Anwendung auf den behandelten Fall so verstanden werden: Wir zerlegen die Mannigfaltigkeit (B), (B'), (B'') in zwei Mannigfaltigkeiten, entsprechend der Zerlegung der Mannigfaltigkeit (A), (A'), (A'') der Quantenzahlen $m^{(1)}$, $\mu^{(1)}$ des Leuchtelektrons in zwei Mannigfaltigkeiten, für deren erste stets $J^{(1)} = K^{(1)} - \frac{1}{2}$, und für deren zweite stets $J^{(1)} = K^{(1)} + \frac{1}{2}$ ist, wenn $J^{(1)}$ die Quantenzahl J des Leuchtelektrons bezeichnet. Diese Zerlegung der Mannigfaltigkeit (B), (B'), (B'') soll nun auch in folgender Weise erzeugt werden können: Die Terme R, J, m des Atoms werden geteilt in zwei Gruppen, von denen jede alle die magnetisch aufgespaltenen Terme R, J, m enthält, die zu gewissen unaufgespaltenen Termen R, J gehören.

Die Quantenzahl $\mu^{(1)}$ des Leuchtelektrons ist mit $J^{(1)}$ verbunden durch die Gleichungen (2) unter Einsatz von $R = 1$. Die Zerlegung von (A), (A'), (A'') lautet also (wir setzen wieder $K > \frac{1}{2}$ voraus):

(I) $J^{(1)} = K^{(1)} - \frac{1}{2}$:
$m^{(1)} = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \cdots, \pm(K^{(1)} - 1)$ mit $\mu^{(1)} = -\frac{1}{2}$.

(II) $J^{(1)} = K^{(1)} + \frac{1}{2}$:
$m^{(1)} = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \cdots, \pm(K^{(1)} - 1)$ und $K^{(1)}$ mit $\mu^{(1)} = \frac{1}{2}$,

sowie

$m^{(1)} = -K^{(1)}$ mit $\mu^{(1)} = -\frac{1}{2}$.

---

[1]) Vgl. hierzu auch die späteren Ausführungen in diesem Paragraphen.

[2]) Über die Bedeutung dieses Symbols vgl. Pauli, l. c., und A. Sommerfeld, Phys. ZS. **26**, 70, 1925.

Die Zerlegung von $(B), (B'), (B'')$ entsprechend den vier Fällen

$$J = K \pm 1,\ R = \tfrac{3}{2} \text{ und } J = K,\ R = 1 \pm \tfrac{1}{2}$$

ergibt nach (2):

(I') $J = K - 1$:

$m = 0, \pm 1, \cdots, \pm (K - \tfrac{3}{2})$ mit $\mu = -1$.

(II') $J = K + 1$:

$m = 0, \pm 1, \cdots, \pm (K - \tfrac{3}{2})$ und $K - \tfrac{1}{2}$, $K + \tfrac{1}{2}$ mit $\mu = 1$,

sowie

$m = -K + \tfrac{1}{2}$ mit $\mu = 0$ und $m = -K - \tfrac{1}{2}$ mit $\mu = -1$.

(III') $J = K, R = \tfrac{3}{2}$:

$m = 0, \pm 1, \cdots, \pm (K - \tfrac{3}{2})$ und $K - \tfrac{1}{2}$ mit $\mu = 0$,

sowie

$m = -K + \tfrac{1}{2}$ mit $\mu = -1$.

(IV') $J = K, R = \tfrac{1}{2}$:

$m = 0, \pm 1, \cdots, \pm (K - \tfrac{1}{2})$ mit $\mu = 0$.

Man erhält nun durch Addition von $\mu^{(2)} = m^{(2)} \pm \tfrac{1}{2}$ aus (I) eine Mannigfaltigkeit (I*) von Paaren m, μ und aus (II) eine Mannigfaltigkeit (II*):

$$\text{(I*)} \begin{cases} m = \tfrac{1}{2} + \{\pm \tfrac{1}{2}, \cdots, \pm (K-1)\} \text{ mit } \mu = 0 \\ \text{und} \\ m = -\tfrac{1}{2} + \{\pm \tfrac{1}{2}, \cdots, \pm (K-1)\} \text{ mit } \mu = -1; \end{cases}$$

$$\text{(II*)} \begin{cases} m = \tfrac{1}{2} + \{\pm \tfrac{1}{2}, \cdots, \pm (K-1) \text{ und } K\} \text{ mit } \mu = 1 \\ \text{und} \\ m = -\tfrac{1}{2} + \{\pm \tfrac{1}{2}, \cdots, \pm (K-1) \text{ und } K\} \text{ mit } \mu = 0, \\ \text{sowie} \\ m = -K + \tfrac{1}{2} \text{ mit } \mu = 0 \text{ und } m = -K - \tfrac{1}{2} \text{ mit } \mu = -1. \end{cases}$$

In der Tat gibt es nun eine Möglichkeit, und zwar nur eine, diese Mannigfaltigkeiten (I*), (II*) aus (I') bis (IV') zusammensetzen, wie das durch die Hypothese der Elektronenschalen n_{kj} verlangt wird. In unmittelbar verständlicher Ausdrucksweise können wir schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \text{(I*)} &= \text{(I')} + \text{(III')}, \\ \text{(II*)} &= \text{(II')} + \text{(IV')}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Das bedeutet: Die Tripletterme mit $J = K - 1$ und $J = K$ kommen zustande, wenn das Leuchtelektron sich in der Schale mit $J^{(1)} = K - \tfrac{1}{2}$ befindet. Die Singuletterme $(J = K)$ sowie die

Tripletterme mit $J = K + 1$ kommen zustande, wenn das Leuchtelektron sich in der Schale mit $J^{(1)} = K + \frac{1}{2}$ befindet.

Die Paulische Zuordnung (2) ist also für diesen Fall tatsächlich verträglich mit der neuen Paulischen Deutung der Komplexstruktur und mit der Hypothese der Schalen n_{kj}. Darüber hinaus ergibt sich gerade aus dieser Hypothese nach den soeben ausgeführten Überlegungen eine fast vollständige Lösung des Problems, die Atomzustände (B'') auf das Triplett- und das Singulettsystem aufzustellen bzw. umgekehrt für einen gegebenen Term n, K, J, R, m des n^{13}-Systems die Quantenzahlen des Leuchtelektrons vollständig zu bestimmen. Oben mußten wir, wie hervorgehoben wurde, diese Zuordnung noch unbestimmt lassen. Nur bezüglich des Falles $m = -K + \frac{1}{2}$ in (B'') bleibt die Zuordnung auch jetzt unbestimmt. Für alle anderen Fälle dagegen ist die Zuordnung eindeutig festgelegt, da diese sowohl als Tripletterme, als auch als Singuletterme $J = K$ besitzen und je nach $R = 1 \pm \frac{1}{2}$ zu $J^{(1)} = K \mp \frac{1}{2}$ gehören.

Die — durchaus nicht triviale — Harmonie aller bekannten allgemeinen Gesetze für das n^{13}-System erster Stufe mit der Hypothese der Schalen n_{kj} scheint sehr dazu einzuladen, diese durch die obigen Betrachtungen als formal möglich und widerspruchsfrei erwiesene Hypothese auch als physikalisch wahrscheinlich anzusehen. Es können zudem allgemeine Gründe dafür angeführt werden, daß diese Hypothese als eine nicht nur naheliegende, sondern auch in gewisser Weise notwendige Verschärfung der der Paulischen Konstruktion zugrunde liegenden Annahmen anzusehen ist[1]). Der Zustand eines Quantenatoms ist zu beschreiben durch Angabe derjenigen „Zelle" im Phasenraum der Wirkungsvariablen J_k und Winkelvariablen w_k, in welcher sich das Atom befindet; das Volumen der Zelle ist eine Potenz von h. Will man Aussagen über das Verhalten des Atoms unter gewissen Bedingungen gewinnen aus der Betrachtung des Atoms unter adiabatisch abgeänderten Bedingungen, so muß man mit Pauli annehmen, daß die statistischen Gewichte der verschiedenen Zustände des Atoms bei der adiabatischen Transformation invariant sind. Diese Annahme wird aber nur dann berechtigt sein, wenn während der adiabatischen Transformation die Grenzflächen der Zellen im Phasenraum nur stetig und singularitätenfrei deformiert werden[2]). Ist aber ein

---

[1]) In der Paulischen Arbeit ist bei der Erörterung spezieller Beispiele von der Hypothese der Schalen n_{kj} Gebrauch gemacht worden; Herr Pauli legt jedoch, wie er mir freundlichst mitteilte, Wert darauf, daß seine wichtigsten Ergebnisse von dieser Hypothese formal unabhängig sind.

[2]) Vorauszusetzen ist dabei natürlich eine geeignete Wahl der J_k.

singularitätenfreier adiabatischer Übergang möglich zu Bedingungen, unter denen die Elektronen voneinander unabhängig werden — z. B. durch ein hinreichend starkes Magnetfeld oder auch durch adiabatisch vergrößerte Kernladungszahl — und jedem Elektron bestimmte Quantenzahlen $n^{(\iota)}$, $K^{(\iota)}$, $J^{(\iota)}$, $m^{(\iota)}$ zugeordnet werden können, so werden auch ohne Eintreten dieser Bedingungen Quantenzahlen der einzelnen Elektronen für jede Zelle im Phasenraum des Atoms zu definieren sein, und zwar rein topologisch durch die Nachbarschaftsverhältnisse dieser Zellen. Es scheint danach die Annahme einer definierten Quantenzahl $J^{(\iota)}$ für jedes Elektron in eben dem Umfang begründet, in welchem die Paulische Konstruktion als zuverlässig angenommen wird [1]).

Ein merkwürdiges Verhalten zeigen nach der Hypothese der Schalen n_{kj} die Atomzustände mit abgeschlossenen „Teilschalen" aller zu festen n, K und J gehörigen Elektronen. Die Summe der Energien $m + \mu$ über eine abgeschlossene Halbschale ist nach (I), (II) gegeben durch

$$\Sigma(m + \mu) = \pm(K - \tfrac{1}{2}) \text{ für } J = K \pm \tfrac{1}{2}.$$

Danach soll insbesondere ein Atom mit einer abgeschlossenen n_{21}-Schale (und sonst nur abgeschlossenen Vollschalen aller zu festen n, K gehörigen Elektronen), da $J = \frac{1}{2}$ wird, im Felde keine Aufspaltung zeigen, wohl aber eine Verschiebung, die bei starkem Felde von der Größe der normalen Zeemanaufspaltung wird [2]). Das sollte z. B. beim Pb der Fall sein.

Zu einer Schwierigkeit scheinen die obigen Betrachtungen nach Heisenberg [3]) bei den 1 s-Termen des Ne zu führen. Diese können aufgefaßt werden [4]) als P-Terme eines n^{13}-Systems erster Stufe, und zwar nach Ausweis der Zeemaneffekte in folgender Weise:

$$\begin{matrix} 1s_2 & 1s_3 & 1s_4 & 1s_5. \\ {}^1P & {}^3P_0 & {}^3P_1 & {}^3P_2. \end{matrix} \qquad (4)$$

Wenn man die aus den Quantenzahlen K, J, R, m nach den Paulischen Formeln errechneten $m g_{\text{stark}}$ mit den additiv berechneten $\Sigma(m + \mu)$ identifiziert, so ergibt sich, daß s_2, s_5 zur inneren Quantenzahl $J = \frac{3}{2}$ des

[1]) Bekanntlich ist im Gegensatz zu dem Paulischen Prinzip (1) die Annahme vertreten worden und durch empirisches Material zu stützen gesucht, daß es nichteindringende Bahnen des Leuchtelektrons geben kann, deren Hauptquantenzahl mit derjenigen einer der abgeschlossenen Schalen im Atominnern übereinstimmt. Vgl. die Darstellung bei A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 7. Kapitel, § 4c und § 6.

[2]) Abgesehen von der durch Änderung der Landéschen Faktoren γ bewirkten Verschiebung.

[3]) Nach freundlicher mündlicher Mitteilung.

[4]) Vgl. auch S. Goudsmit, ZS. f. Phys.

Atomrestes und s_3, s_4 zu $J = \frac{1}{2}$ gehören müssen[1]). Nach der Serienordnung von Paschen gehören jedoch s_2, s_3 zusammen zum $^2P_1$-Term und s_4, s_5 zusammen zum $^2P_2$-Term des Atomrestes. Bei der starken Unregelmäßigkeit der ms_ℓ-Serien am Anfang (Ausfallen der Glieder $m = 2$!) ist aber diese Zuordnung durchaus ungewiß; unsere Betrachtungen scheinen uns eine Begründung dafür zu geben, die Paschensche Anordnung $1s_2$, $3s_2$, $4s_2$, ...; $1s_4$, $3s_4$, $4s_4$ ... umzuändern in $1s_2$, $3s_4$, $4s_4$, ...; $1s_4$, $3s_2$, $4s_2$, ...

Die obigen Betrachtungen über das n^{13}-System erster Stufe können nun entsprechend auch für beliebige Multipletts erster Stufe ausgeführt werden. Sie führen zu dem folgenden allgemeinen Satze:

Wird auf einem ^rS-Term ein $n^{r-1,\,r+1}$-System erster Stufe aufgebaut, so besitzt für einen bestimmten Wert von K das Leuchtelektron die innere Quantenzahl

$$J^{(1)} = K - \frac{1}{2}, \text{ für } R = \frac{r+1}{2},\ J < K + R - \frac{1}{2};$$

$$J^{(1)} = K + \frac{1}{2}, \text{ für } R = \frac{r-1}{2} \text{ und für } R = \frac{r+1}{2},\ J = K + R - \frac{1}{2}.$$

Für den Rumpf ist $m^{(2)} = \mu^{(2)} = -\frac{r-1}{2}$ bis $\frac{r-1}{2}$. Es ist ferner:

(*A*) für $J^{(1)} = K - \frac{1}{2}$:

$$m^{(1)} = -K + 1 \text{ bis } K - 1,$$
$$\mu^{(1)} = -\tfrac{1}{2} \ldots -\tfrac{1}{2}.$$

(*B*) für $J^{(1)} = K + \frac{1}{2}$:

$$m^{(1)} = -K, \quad -K + 1 \text{ bis } K,$$
$$\mu^{(1)} = -\tfrac{1}{2}, \quad \tfrac{1}{2} \ldots \tfrac{1}{2}.$$

Im Falle (*B*) erhalten wir somit nur einmal den Wert $\mu = \mu^{(1)} + \mu^{(2)} = -\frac{r}{2}$, und zwar für $m = m^{(1)} + m^{(2)} = -K - \frac{r-1}{2}$. Betrachten wir andererseits die Werte m, μ für die Terme mit $R = \frac{r+1}{2}$, so sehen wir nach den Paulischen Gleichungen

$$\mu = J - K \quad \text{für } m \geqq R - K,$$
$$\mu = m - R + J \text{ für } m \leqq R - K,$$

[1]) Zu beachten ist bei der Bestimmung dieser Zuordnung, daß im Gegensatz zu der früher bei unseren allgemeinen Überlegungen gemachten Annahme hier das ^2P-Dublett des Atomrestes und dementsprechend (vgl. die Bemerkung am Schlusse) das ^3P-Triplett des Atoms verkehrt sind.

daß stets für den kleinsten Wert $m = -J + \frac{1}{2}$, den m bei festem J annehmen kann, $\mu = -\frac{r}{2}$ wird. Folglich müssen alle Terme mit $R = \frac{r+1}{2}$ und $J < K + \frac{r-1}{2} + \frac{1}{2} = K + R - \frac{1}{2}$, wenn überhaupt die Zuordnung widerspruchsfrei durchzuführen ist, zum Falle (A) gehören.

Man erkennt nun in der Tat, daß diese Zuordnung nicht zu Widersprüchen führt; und zwar ist der Fall (A) mit den angegebenen Termen gerade erschöpft, während die übrigen Terme ebenso den Fall (B) erschöpfen. Damit ist aber der behauptete Satz bewiesen.

Tritt an Stelle des Leuchtelektrons, also an Stelle einer einfach besetzten Elektronenschale eine einfach ionisierte Schale, so daß der in die Konstruktion eingehende ^2P-Term verkehrt ist, so muß man nach obigem wieder eine widerspruchsfreie Zuordnung erhalten, wenn das entstehende $n^{r-1, r+1}$-System als gleichfalls verkehrt angenommen wird [1]), und zwar bleibt der obige Satz unverändert bestehen. In den Paulischen Gleichungen ändern nämlich $\mu^{(1)}$, $m^{(1)}$, μ, m einfach das Vorzeichen.

[1]) Ein Zusammenhang zwischen der Verkehrtheit von Dublettermen und zugehörigen Triplettermen ist zuerst von Wentzel vermutet.

Lichtquanten und Kohärenz.

Von **A. Landé** in Tübingen.

(Eingegangen am 19. Juni 1925.)

Will man die Plancksche Strahlungsformel aus der Lichtquantentheorie ableiten, so gelingt dies nach Bose nur mit Hilfe eines Wahrscheinlichkeitsansatzes, der die Lichtquanten als voneinander in unaufgeklärter Weise statistisch abhängige Gebilde ansieht und ihnen Polarisation zuschreibt. Dieser Wahrscheinlichkeitsansatz kann aber auch bei statistischer Unabhängigkeit der Lichtquanten begründet werden, wenn man, in Analogie zur klassischen Welleninterferenz, die skalare Addition der Quanten ε innerhalb jedes Quantenbündels aufgibt zugunsten einer Superposition der $\sqrt{\varepsilon}$ mit nach Zufall verteilten Phasen, unter Zulassung nur ganzzahliger Quantenbündelenergien. Es wird auf die Beziehungen dieses Interferenzansatzes zu Einsteins Theorie der Gasentartung hingewiesen. Die Quantenbündel erweisen sich ferner als grundlegend auch für den Energieaustausch zwischen Strahlung und Materie.

Bei der Ableitung der Strahlungsformel benutzt Planck zur Ermittlung des Faktors $8\pi\nu^2/c^3$ das klassisch berechnete Gleichgewicht zwischen Strahlungsdichte und Oszillatoren. Und auch in Einsteins Ableitung wird ebendieser Faktor durch asymptotischen Vergleich mit dem klassischen Strahlungsgesetz festgelegt. Eine rein quantentheoretische Ableitung der Strahlungsformel hat Bose[1]) versucht. Seine Überlegungen haben weiterhin die Grundlage für Einsteins Theorie der Gasentartung gebildet. Im folgenden wird nun der zunächst unverständliche Wahrscheinlichkeitsansatz von Bose besprochen und gezeigt, daß er auf eine Superposition der Lichtquanten zurückgeführt werden kann, die ein quantentheoretisches Analogon zur klassischen Wellensuperposition darstellt.

§ 1. Ableitung der Strahlungsformel aus der Lichtquantentheorie. a) Die Zellen[1]). Die Gesamtenergie E der im Volumen V eingeschlossenen Strahlung bestehe aus Lichtquanten $\varepsilon = h\nu$ der verschiedensten Größen, und zwar mögen zum Energiebereich $\Delta\varepsilon$ im ganzen ΔN Quanten ε gehören, welche zur Gesamtenergie E mit dem Betrage $\Delta E = \varepsilon . \Delta N$ beisteuern.

Jedes Quant ε hat einen Impuls $p = \varepsilon/c$. Die Richtung seiner Fortbewegung ist bestimmt durch die Impulskomponenten p_x, p_y, p_z, wobei wegen

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = p^2 = \frac{\varepsilon^2}{c^2}$$

[1]) S. N. Bose, ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924.

p der Radius der Kugel im $p_x p_y p_z$-Raum ist, auf deren Oberfläche zu bleiben das Quant gezwungen ist. Zwischen den Kugeln p und $p+dp$ liegt das Raumgebiet

$$\int dp_x\, dp_y\, dp_z = 4\pi p^2\, dp = 4\pi \frac{\varepsilon^2}{c^3} d\varepsilon.$$

Das gesamte Phasengebiet im Raum V und im Intervall $\Delta\varepsilon$ hat demnach den Inhalt

$$\int_V dx\, dy\, dz \int_p^{p+\Delta p} dp_x\, dp_y\, dp_z = 4\pi V \frac{\varepsilon^2}{c^3} \Delta\varepsilon.$$

Nach Plancks Grundannahme ist das Phasenvolumen in Zellen der Größe h^3 einzuteilen, innerhalb deren die einzelnen Phasenpunkte als gleich wahrscheinlich gelten. Die Anzahl der Zellen, die dem Gebiet $\Delta\varepsilon$ entsprechen, ist also

$$4\pi V \frac{\varepsilon^2}{h^3 c^3} \Delta\varepsilon,$$

oder wenn man der Tatsache der Polarisation[1]) Rechnung trägt,

$$\Delta A = 8\pi V \frac{\varepsilon^2}{h^3 c^3} \Delta\varepsilon = V \cdot \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \text{ Zellen}, \qquad (1)$$

auf die sich die Lichtquanten des Gebietes $\Delta\varepsilon$ verteilen können (jede Zelle kann dabei beliebig viele Quanten aufnehmen).

Da diese Zellen nach ihrer Anzahl (1) und ihrem Inhalt (Licht bestimmter Richtung und Farbe an bestimmtem Ort) übereinstimmen mit v. Laues elementaren linear polarisierten inkohärenden Strahlenbündeln[2]), wollen wir statt Zelle auch die Bezeichnung „elementares Lichtquantenbündel" oder auch einfach „Quantenbündel" benutzen.

b) Wahrscheinlichkeit und Strahlungsformel. Wir berechnen nun die Anzahl ΔW der untereinander als gleich wahrscheinlich angenommenen Möglichkeiten, ΔN Quanten auf ΔA Zellen zu verteilen, in völliger Anlehnung an Plancks Verteilung von ΔN Quanten auf ΔA Oszillatoren[3]).

---

[1]) Bose muß also zur Ableitung der Strahlungsformel den Lichtquanten Polarisation zuschreiben.

[2]) Nach v. Laue (Ann. d. Phys. **44**, 1197, 1914) ist die Intervallbreite eines inkohärenten Strahlenbündels definiert durch

$$\frac{1}{\lambda^2} \Delta f \cdot \Delta\Omega \cdot \cos\Theta \cdot \Delta t \cdot \Delta v = 1.$$

[3]) In entsprechender Weise verteilt Debye ΔN Energien ε auf ΔA Eigenschwingungen und v. Laue auf ΔA unabhängige Strahlenbündel.

Welche Verteilungen dabei als gleich wahrscheinliche Möglichkeiten angesehen werden, soll folgendes Beispiel erläutern. Werden $\Delta N = 4$ Quanten auf $\Delta A = 3$ Zellen verteilt, so hat man folgende 15 Möglichkeiten für den Zelleninhalt:

Tabelle 1.

Zelle Nr. 1	4	0	0	3	3	1	0	1	0	2	2	0	2	1	1
„ „ 2	0	4	0	1	0	3	3	0	1	2	0	2	1	2	1
„ „ 3	0	0	4	0	1	0	1	3	3	0	2	2	1	1	2

Es ist keineswegs selbstverständlich, daß diese 15 Möglichkeiten gleich wahrscheinlich sind („gleiches Gewicht haben"); vielmehr würde man a priori unter der Annahme voneinander unabhängiger Quanten erwarten, daß der Verteilung $\left|\begin{matrix}3\\1\\0\end{matrix}\right|$ ein viermal so großes Gewicht zukäme als der Verteilung $\left|\begin{matrix}4\\0\\0\end{matrix}\right|$, weil letztere nur auf eine Weise realisierbar ist, indem alle vier Quanten a, b, c, d in Zelle Nr. 1 fallen: $\left|\begin{matrix}abcd\\0\\0\end{matrix}\right|$, erstere dagegen auf vier Weisen:

$$\left|\begin{matrix}abc\\d\\0\end{matrix}\right|, \quad \left|\begin{matrix}abd\\c\\0\end{matrix}\right|, \quad \left|\begin{matrix}acd\\b\\0\end{matrix}\right|, \quad \left|\begin{matrix}bcd\\a\\0\end{matrix}\right|$$

Es ist die Gleichwahrscheinlichkeit der obigen 15 Verteilungen von vier Quanten auf drei Zellen demnach als eine besondere physikalische Annahme anzusehen, die implizite Boses Rechnungen zugrunde liegt und deren Inhalt in einer Abhängigkeit der Quanten im Sinne einer gewissen Interferenzfähigkeit zu suchen ist (§ 2b). — Die Verallgemeinerung des obigen Beispiels $\Delta N = 4$, $\Delta A = 3$, $\Delta W = 15$ gibt als Formel für die Anzahl der „Kombinationen mit Wiederholung von ΔA Elementen zur ΔN-ten Klasse":

$$\Delta W = \frac{(\Delta N + \Delta A - 1)!}{(\Delta A - 1)!\,\Delta N!}. \tag{2}$$

Aus diesem Wahrscheinlichkeitsansatz ergibt sich nach Planck in bekannter Weise als mittlere Energie pro Quantenbündel

$$\frac{\Delta E}{\Delta A} = \bar{u} = \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1}. \tag{3}$$

Die Gesamtenergie der zum Gebiet $\Delta\varepsilon$ im Volumen V gehörigen Quantenbündel wird demnach gleich $\Delta E = \bar{u} \cdot \Delta A$, d. h. unter Benutzung von (1)

$$\Delta E = \frac{8\pi V \cdot \varepsilon^3}{c^3 h^3} \frac{\Delta\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1} \tag{4}$$

Führt man zum Schluß statt ε die „Schwingungszahl" $\nu = \frac{\varepsilon}{h}$ der Lichtquanten ein, so wird der zum Intervall $d\nu$ pro Volumeneinheit gehörige Energieinhalt der Quantenbündel, d. i. die räumliche Strahlungsdichte

$$\varrho_\nu d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}, \tag{5}$$

übereinstimmend mit Plancks Strahlungsformel.

§ 2. Interferenz der Lichtquanten. a) Verteilungsdichte der Lichtquanten über die Zellen. Um einen Einblick in den Sinn des obigen Wahrscheinlichkeitsansatzes (2) zu gewinnen, soll zunächst die zugehörige Verteilungsdichte der Lichtquanten über die ΔA Zellen nach Bose festgestellt werden. Es sei $p_0 \Delta A$ die Anzahl der leeren Zellen, $p_1 \Delta A$ die Anzahl der mit einem Quant gefüllten Zellen usw., also

$$\sum_j p_j \Delta A = \Delta A, \qquad \sum_j p_j = 1. \tag{6}$$

Bei Aufteilung von ΔN Quanten ε über die ΔA Zellen des Energiegebietes $\Delta\varepsilon$ erwartet man, falls die Quanten als voneinander unabhängige Gebilde betrachtet werden dürfen, eine gleichmäßige Verteilung, so daß in jeder Zelle $\bar{j} = \Delta N/\Delta A$ Quanten liegen. Das bedeutet nach obiger Bezeichnungsweise

$$p_j = 0 \text{ für alle } j \text{ außer } p_{\bar{j}} = 1 \text{ für } \bar{j} = \frac{\Delta N}{\Delta A}. \tag{7}$$

Bei obigem Wahrscheinlichkeitsansatz (2) ist aber von einer solchen gleichmäßigen Dichteverteilung keine Rede. Betrachten wir wieder das Beispiel der Dichteverteilungen in Tabelle 1. Hier entsprechen von den 15 Verteilungen die 3 ersten den Werten [$p_0 \Delta A = 2$, $p_1 \Delta A = 0$, $p_2 \Delta A = 0$, $p_3 \Delta A = 0$, $p_4 \Delta A = 1$]; die 6 folgenden Verteilungen entsprechen den Werten [$p_0 \Delta A = 1$, $p_1 \Delta A = 1$, $p_2 \Delta A = 0$, $p_3 \Delta A = 1$, $p_4 \Delta A = 0$] usw. Allgemein ist die Anzahl Δw der untereinander gemäß Tabelle 1 als gleich wahrscheinlich angenommenen Verteilungen, welche zu einer gegebenen Dichteverteilung [$p_0 \Delta A$, $p_1 \Delta A$, $p_2 \Delta A$, ...] führen, gleich der Zahl der Möglichkeiten, ΔA Zellen über ΔN Quanten in der verlangten Weise zu verteilen, also

$$\Delta w = \frac{(\Delta A)!}{(p_0 \Delta A)!\,(p_1 \Delta A)!\,(p_2 \Delta A)! \ldots}. \tag{8}$$

Im Gleichgewicht sind nun die $p_0 p_1 p_2 \dots$ so zu wählen, daß Δw bzw. $\lg \Delta w$ ein Maximum wird unter den Nebenbedingungen

$$\sum_j p_j = 1, \quad \sum_j \varepsilon j p_j = \Delta E / \Delta A. \tag{9}$$

Dies führt zu der Verteilung:

$$p_j = B e^{-j\varepsilon\beta}. \tag{10}$$

Dabei bestimmt sich B aus $\sum p_j = 1$ zu $B = 1 - e^{-\varepsilon\beta}$, also

$$p_j = (1 - e^{-\varepsilon\beta}) e^{-j\varepsilon\beta}. \tag{10'}$$

Ferner wird die mittlere Energie $\bar{u}$ pro Zelle

$$\bar{u} = \frac{\Delta E}{\Delta A} = \sum_j \varepsilon j p_j = (1 - e^{-\varepsilon\beta}) \sum_j \varepsilon j e^{-j\varepsilon\beta} = \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon\beta} - 1}. \tag{11}$$

Aus dem Vergleich mit (3) oder auch direkt aus

$$1/T = \partial k \lg \Delta\omega / \partial \bar{u} \, \Delta A$$

folgt $\beta = 1/kT$. Demnach ergibt sich schließlich als Gleichgewichtsverteilung

$$p_j = (1 - e^{-\varepsilon/kT}) e^{-j\varepsilon/kT} \qquad \left(\beta = \frac{1}{kT}\right) \tag{10''}$$

an Stelle der Gleichverteilung (7).

Im Grenzfall $\varepsilon \ll kT$, bei dem $\bar{u} = kT$ wird, ergibt sich aus (10″) durch Reihenentwicklung des ersten Faktors

$$p_j = \frac{\varepsilon}{kT} e^{-j\varepsilon/kT},$$

wofür man bei Einführung von $j\varepsilon = u$, $kT = \bar{u}$ auch schreiben kann

$$p_j = \frac{\varepsilon}{\bar{u}} e^{-u/\bar{u}}. \tag{12}$$

b) Superposition der Lichtquanten als Ursache dieser Verteilungsdichte. Wir wollen nun annehmen, es bestehe zwar Unabhängigkeit der Quanten, infolgedessen Gleichverteilung (7) über die Zellen, jedoch setze sich der Energieinhalt u einer Zelle nicht additiv aus den $\bar{j}$ Beiträgen ε zusammen, sondern nach einem der klassischen Wellentheorie nachgebildeten Wahrscheinlichkeitsgesetz folgender Form: Es sei zwar im Durchschnitt über viele Zellen, welche je $\bar{j}$ Quanten enthalten, der Mittelwert des Energieinhaltes $\bar{u} = \bar{j} \cdot \varepsilon$, bei einer einzelnen Zelle sei aber

$$u = |z_1 + z_2 + \cdots z_{\bar{j}}|^2 = |Z|^2, \tag{13}$$

wo $z_1 = x_1 + i y_1$, $z_2 = x_2 + i y_2$, ... komplexe Zahlen (Vektoren in der xy-Ebene) seien, alle vom gleichen Betrag $\sqrt{\varepsilon}$, deren Argumente

$\varphi_i = \text{arctg}\,(y_i/x_i)$ jedoch nach Wahrscheinlichkeit zwischen 0 und 2π verteilt seien. Die Wahrscheinlichkeit, daß der resultierende Vektor $Z = X + iY$ auf eine Flächeneinheit der XY-Ebene fällt, ist dann [1])

$$\mathfrak{Q} = C \cdot e^{-\gamma(X^2+Y^2)}. \tag{14}$$

Die Konstanten C und γ bestimmen sich aus den Nebenbedingungen

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int \mathfrak{Q}\, dX\, dY = 1 \quad \text{und} \quad \int_{-\infty}^{+\infty}\int (X^2+Y^2)\cdot\mathfrak{Q}\cdot dX\, dY = \bar{u}$$

zu

$$C = 1/\pi\bar{u}, \qquad \gamma = 1/\bar{u}.$$

Wegen

$$X^2 + Y^2 = |Z|^2 = u$$

und

$$dX\, dY = 2\pi\sqrt{u}\cdot d\sqrt{u} = \pi\, du$$

wird dann die Wahrscheinlichkeit, daß der Energieinhalt einer mit $\bar{j}$ Quanten ε gefüllten Zelle in das Gebiet du fällt:

$$\mathfrak{Q}\, dX\, dY = \frac{1}{\pi\bar{u}} e^{-u/\bar{u}} dX\, dY = \frac{1}{\bar{u}} e^{-u/\bar{u}} du.$$

Mißt man schließlich u und $\bar{u}$ in Einheiten ε

$$u = j\varepsilon, \qquad \bar{u} = \bar{j}\varepsilon \tag{15}$$

($\bar{j}$ wird dabei nicht ganzzahlig zu sein), so ist $du = \varepsilon\, dj$, und es wird die Wahrscheinlichkeit, daß eine mit $\bar{j}$ Quanten ε gefüllte Zelle einen zwischen j und $j + dj$ Energieeinheiten ε betragenden Energieinhalt besitzt, gleich

$$P_j\, dj = \frac{\varepsilon}{\bar{u}} e^{-u/\bar{u}}\, dj \qquad (\bar{u} = \bar{j}\varepsilon,\ u = j\varepsilon), \tag{15'}$$

übereinstimmend mit dem Grenzfall (12) der Quantenstatistik. Der zunächst unverständliche Ansatz (2) der Quantentheorie ist also, vorerst im Grenzfall $\varepsilon \ll kT$, äquivalent dem Wahrscheinlichkeitsansatz der folgenden Form:

I. Es sind zwar die Quanten ε unabhängig voneinander auf die Quantenbündel zu verteilen, so daß in jedes Bündel des Intervalls $\Delta\varepsilon$ gleich viele Quanten ε fallen; der Energieinhalt u des Bündels ist aber nicht durch skalare Addition der einzelnen Energiebeträge ε, sondern durch Superposition der $\sqrt{\varepsilon}\cdot e^{i\varphi}$ mit nach Wahrscheinlichkeit verteilten Phasen φ zu bestimmen.

Dies gilt zunächst nur für den Grenzfall $\varepsilon \ll kT$ $\bar{u} = kT$, wo auf jedes Bündel viele Quanten ($\bar{j} \gg 1$) fallen. Aber auch ohne diese Ein-

[1]) Vgl. Markoff, Wahrscheinlichkeitsrechnung S. 33.

schränkung läßt sich aus der a priori erwarteten Gleichverteilung der Quanten, welche gemäß (13) interferieren, die allgemeine Energieverteilung (10′) ableiten, wenn wir noch folgende Zusatzforderung (II) einführen:

II. Nur diejenigen (auf Kreisen liegenden) Punkte der XY-Ebene sind als Resultierende $Z = X + iY$ zugelassen, welche ganzzahligen Werten $u = j\varepsilon$ entsprechen; und diese Punkte sollen die gleiche Wahrscheinlichkeit haben, wie bei kontinuierlichem j die umgebenden Flächengebiete.

In dem Gebiet $dX\,dY = \pi\,du$ liegen aber $dj = \frac{du}{\varepsilon} = \frac{dX\,dY}{\pi\varepsilon}$ zugelassenen Energiewerte, d. h. die ausgezeichneten Werte sind mit gleichmäßiger Dichte über die XY-Ebene verteilt. Es geht daher durch (II) das obige Ergebnis (14) über in die neue Form: Die Wahrscheinlichkeit, daß eine Zelle einen bestimmten Energieinhalt $X^2 + Y^2 = u = j\varepsilon$ mit ganzzahligem j erhält, ist gleich

$$P_j = Be^{-\beta u}, \tag{16}$$

wo B sich bestimmt aus der Nebenbedingung

$$\sum_j P_j = 1 \text{ zu } B = (1 - e^{-\beta\varepsilon}),$$

also

$$P_j = (1 - e^{-\beta\varepsilon})e^{-\beta j\varepsilon} \tag{16′}$$

übereinstimmend mit (10′). Die Annahmen (I) und (II) sind also hinreichend, um die Energieverteilung (10′), (16′) über die Zellen trotz Unabhängigkeit der Quanten zu begründen und damit das Plancksche Strahlungsgesetz aus der Lichtquantentheorie abzuleiten.

Man erkennt somit, daß schon der einfachste Versuch, die Hypothese der Lichtquanten mit der Strahlungsformel zu vereinbaren, dazu zwingt, den Lichtquanten Polarisation und Phase zuzuschreiben.

§ 3. Vergleich mit Einsteins Theorie der Gasentartung. Durch sinngemäße Übertragung der Lichtquantenstatistik auf Gasmoleküle hat Einstein eine Theorie der Gasentartung aufgestellt, welche darauf gründet, daß die Moleküle eines Energieintervalls $\Delta\varepsilon$ nicht gleichmäßig über die zugehörigen Phasenzellen verteilt seien (wie man es bei gegenseitiger Unabhängigkeit der idealen Gasmoleküle erwarten sollte), vielmehr sei die Wahrscheinlichkeit p_j, daß eine Zelle den Energieinhalt $j\varepsilon$ habe, gleich

$$p_j = (1 - e^{-\alpha})e^{-j\alpha}.$$

Daß in dieser Annahme eine Interferenz der Moleküle begriffen sei, hat Einstein bereits gezeigt. Nach den obigen Resultaten können wir diese Interferenzeigenschaft auch in folgender Form aussprechen:

III. Die kinetische Energie eines elementaren Molekülstrahlbündels setzt sich nicht skalar aus den Einzelenergien ε der in ihr enthaltenen (aufeinander nicht wirkenden) Moleküle zusammen, sondern durch Superposition aus den Beiträgen $\sqrt{\varepsilon} \cdot e^{i\varphi}$, wo die „Phasen φ der Moleküle" nach Zufall verteilt sind.

§ 4. (Nachtrag bei der Korrektur.) Daß die hier hervorgehobenen Quantenbündel auch für den Energieaustausch zwischen Strahlung und Materie von Bedeutung sind, kann man durch folgende Ableitung der Planckschen Strahlungsformel zeigen, im Anschluß an Einsteins bekannte Ableitung.

Das Verhältnis der Atomzahlen in den zwei Zuständen E_1 und E_2 (wobei $E_1 - E_2 = \varepsilon$) ist

$$n_2 : n_1 = e^{-(E_2 - E_1)/kT} = e^{\varepsilon/kT}. \tag{17}$$

Neben spontanen Emissionen $1 \to 2$ sollen noch induzierte Emissionen und Absorptionen vorkommen, deren Wahrscheinlichkeit proportional der durchschnittlichen Anzahl $\bar{j}$ der Quanten ε in einem elementaren Quantenbündel sein soll, wobei nach (1)

$$\bar{j} = \varrho_\nu : \frac{8\pi\nu^3}{c^3}. \tag{18}$$

Gleichgewicht soll also bestehen für

$$n_1 (B_1 \bar{j} + A_1) = n_2 \cdot B_2 \bar{j}. \tag{19}$$

Einsetzung von (17) und (18) in (19) und Auflösung nach ϱ_ν gibt dann Plancks Strahlungsformel, wenn

$$B_1 = B_2 = A_1. \tag{20}$$

Besonders im Hinblick auf (20) scheint diese Ableitung befriedigender als die Einsteinsche, welche für die Wahrscheinlichkeitsfaktoren $\beta_1 \beta_2 \alpha_1$ die Beziehung

$$\beta_1 = \beta_2, \qquad \alpha_1 : \beta_1 = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$$

mit Benutzung der Rayleighschen Formel erschließen muß. Die Verallgemeinerung von (19) für den Einstein-Ehrenfestschen Fall mehrerer simultaner Quantenprozesse ergibt sich ohne weiteres.

Von besonderer Bedeutung scheint, daß die vom Strahlungsgesetz geforderte Superposition (13) der Lichtquanten keineswegs die Interferenzfähigkeit der Spektrallinien erklärt. Denn (13) hat nur Bedeutung im Strahlungsgebiet von Rayleigh (großes T), Interferenzen sind aber beliebig weit im Wienschen Gebiet beobachtbar, wo auf Tausende leerer Bündel ein Bündel $u = 1\,\varepsilon$ kommt.

Regelwidrige Zeemaneffekte von Multipletts I. Stufe.

Von **E. Back** in Tübingen.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1925.)

§ 1. Die Landésche g-Formel und das Auswahlprinzip der m bei den „neuen" Termen der Erdalkalien. § 2. Verstoß gegen g-Formel und Intervallregel bei den neuen Termen. Deutung der f''- und x-Terme des Ca nach dem Zeemaneffekt. Partielle Gültigkeit der g-Formel. § 3. Durchbrechung des Auswahlprinzips der m. Komponentenausfall beim partiellen Paschen-Backeffekt des Mg. Ableitung einer „Verschärfungsregel" der m-Auswahl. Bestätigung bei Ca. § 4. Der partielle Paschen-Backeffekt bei Na.

§ 1. In der Theorie des Zeemaneffekts gilt als feststehende Tatsache

1. Daß die magnetischen Aufspaltungsfaktoren g aller Terme, welche der Klasse der Multipletts I. Stufe[1]) angehören, ausnahmslos und eindeutig durch die Landésche g-Formel als Funktion der drei Quantenzahlen J (Gesamtimpuls), K (Impuls des Leuchtelektrons), R (Impuls des Rumpfes) dargestellt werden:

$$g = \tfrac{3}{2} + \frac{R^2 - K^2}{2\,(J^2 - \tfrac{1}{4})}. \qquad (1)$$

2. Daß die Übergänge zwischen den magnetischen Termzuständen $m.g$ (m = äquatoriale Quantenzahl) zweier miteinander kombinierender Terme völlig durch das Auswahlprinzip der m[2]) beherrscht werden:

$$m' = m \pm 0 \text{ oder } 1, \qquad (2)$$

wobei der Übergang $m = 0 \rightarrow m' = 0$ für $J = J'$ durch das Kombinationsprinzip verboten ist. Satz 2 ist nicht auf den Geltungsbereich der g-Formel beschränkt.

Im folgenden werden Beobachtungstatsachen beschrieben, welche aus der magnetischen Analyse einiger Liniengruppen des Ca-Spektrums gewonnen sind, und welche die Gültigkeit der obigen Sätze 1 und 2 einschränken.

---

[1]) Die Multipletts I. Stufe sind nach Landé modellmäßig dadurch charakterisiert, daß zum Drehimpuls des Atomrumpfes nur Elektronen der niedrigsten azimutalen Quantenzahl ($K = \frac{1}{2}$ bzw. $k = 1$, Schreibweise nach Landé bzw. Sommerfeld) beitragen.

[2]) Eine vereinzelte Beobachtung, wonach auch der Übergang $m \rightarrow m' = m \pm 2$ in Erscheinung tritt, bezieht sich auf das Vorkommen der σ-Komponenten im doppeltnormalen Abstand bei den Linien der Balmer-Serie. Der Vorgang ist als Wirkung eines schiefen elektrischen Feldes verstanden und bedeutet somit keine Durchbrechung des „Auswahlprinzips der m" im Magnetfeld allein.

Die von Verf. untersuchten Liniengruppen des Ca gehören dem System der „neuen Terme“ an, welches in jüngster Zeit von Russell und Saunders[1]) in den Spektren der Erdalkalien nachgewiesen und gedeutet worden ist. Die „neuen“ Terme sind der Schlüssel zu diesen Spektren. Hinsichtlich des Ca-Spektrums ergibt sich, daß 95 bisher nicht eingeordnete Linien — zum Teil die stärksten Gruppen des Bogenspektrums — Kombinationen des schon bekannten Singulett-Triplettsystems („alte Terme“ des Ca) mit einem ebensolchen System neuer Terme sind, die bezüglich ihrer inneren Quantenzahlen der gleichen Ordnung folgen, wie die gewöhnlichen Terme, bezüglich ihrer Kombinationseigenschaften dagegen teilweise insofern regelwidrig sind, als neben das normale Auswahlprinzip der azimutalen Quantenzahlen:

$$k' = k \pm 1, \tag{3}$$

ein erweitertes:

$$k' = k \pm 1 \text{ oder } 2 \tag{4}$$

tritt. Neue Terme der ersten Art (3) machen die Verfasser als zweigestrichene (p'', d''...), der zweiten (4) als eingestrichene (p', d'...) kenntlich. Die von den Verfassern eingehend begründete Deutung der neuen Terme ist die, daß sie einem Atomzustande entsprechen, in dem beide Valenzelektronen auf einer äußeren Bahn sind, und zwar das zweite Valenzelektron auf der metastabilen des $1\,\mathfrak{d}_3$-Zustandes von Ca^+.

Russel und Saunders haben den Zeemaneffekt „als fundamentalen Wegweiser in linienreichen Spektren“[2]) berücksichtigt, soweit Beobachtungen vorlagen, und finden ihn bei den neuen Termen im allgemeinen in Übereinstimmung mit dem der korrespondierenden gewöhnlichen Terme s, p, d, f... der Singuletts und Tripletts, was bedeutet, daß die Landesche g-Formel auch für die neuen Terme gilt. Für eine besonders auffällige starke Gruppe im roten Teil des Ca-Spektrums (vgl. unten Tabelle 3) lagen ihnen Aufnahmen vor, deren Auflösung nicht zu zweifelsfreier Termanalyse genügte[3]), so daß hier Zweifel bezüglich der magnetischen Typen bleiben. Immerhin glauben die Verfasser schließen zu können, daß die Termaufspaltung der in dieser Gruppe vorkommenden neuen f-Terme (f'') jedenfalls qualitativ in Übereinstimmung mit Landés g-Formel ist, während für einen in der gleichen Gruppe vorkommenden x-Term sich aus dem Zeemaneffekt keine Deutung gewinnen ließ.

---

[1]) New regularities in the spectra of the alkaline earths. Astrophys. Journ. **61**, 38 ff., 1925.

[2]) l. c. S. 42.

[3]) l. c. S. 46.

Die von Russell und Saunders entwickelte Vorstellnng über den Ursprung der neuen Terme macht es nicht unwahrscheinlich, daß diese wenigstens teilweise auch in ihrem magnetischen Verhalten von den gewöhnlichen Termen abweichen. Darüber kann nur die Verfolgung des Zeemaneffekts in seinen feineren Einzelheiten Aufschluß geben. In der Tat bestätigt sich diese Vermutung, denn aus den (im Vakuumbogen zwischen metallischen reinen Ca-Elektroden in II. und III. Ordnung eines Rowlandgitters von 6,3 m Radius bei einer Feldstärke von 39000 Gauß erhaltenen) Aufnahmen des Verfassers folgt, daß die neuen Terme bezüglich ihres Verhaltens im Magnetfeld nicht durchgängig den alten wesensgleich, sondern in mehrfacher Hinsicht regelwidrig sind: 1. zeigen einige von ihnen ungewöhnliche Termaufspaltungsfaktoren g, die nicht der Landéschen g-Formel folgen, und gleichzeitig Intervallverhältnisse, die offenbar einer abweichenden Intervallregel folgen, 2. finden sich Fälle einer eigentümlichen Durchbrechung des „Auswahlprinzips der m", die gleichfalls mit einer Störung des normalen Intervallverhältnisses verbunden ist.

§ 2. „Verstoß gegen die g-Formel." Tabelle 1 enthält die Zeemaneffekte einiger Linien aus dem roten Teil des Bogenspektrums von Ca, aus denen die Termaufspaltung einer Anzahl der neuen Terme sich ergibt.

In Tabelle 2 sind die aus den beobachteten Linientypen abgeleiteten g-Werte nach den numerischen Werten von g und j geordnet und für jede Kolonne die Mittelwerte der g gebildet. Diese Mittelwerte lassen sich leicht als rationale Brüche deuten, wie in der drittletzten Zeile von Tabelle 2 angegeben.

Nach den „Abweichungen Δ" in Tabelle 2 (unterste Zeile) stimmen zwar die beobachteten g-Werte mit den rationalen Brüchen nur auf etwa 0,5 bis 1 Proz. überein; dennoch ist die rationale Deutung der Termbrüche überzeugend: 1. wegen der genauen Übereinstimmung der $\sum g$ (beobachtet) $= 7{,}967$ einerseits und $\sum g$ (aus den rationalen Termbrüchen berechnet) $= 7{,}972$ andererseits; 2. weil die aus den rationalen Termbrüchen der Tabelle 2 berechneten Linientypen durchgängig mit den beobachteten in Einklang sind. [Vergleichung der Zeilen a) und b) in Tabelle 1.]

Tabelle 3 (oberer Teil bis zu dem gestrichelten Horizontalstrich) enthält die anomale Gruppe df'' und dx von Russell und

Tabelle 1. Zeemaneffekte der in Tabelle 3 zusammengestellten Ca-Linien. ($H = 39000$ Gauß).

Termkombination nach Tabelle 3, λ Å.-E. und rationale Deutung der beobachteten Typen nach Tabelle 2	a) Typus beobachtet; b) Typus berechnet aus den Mittelwerten g^j der Tabelle 2	Mittelwert g^j aus dem beob. Linientypus
1. $1\,D - 1\,f_2''$: 7202,45[1]) (1) (2) 2 **3** **4** 4 4	a) (0,2499) (**0,5071**) 0,5071 **0,7644** **1,0143** 1,2642 b) *(0,250)* ***(0,500)*** *0,500* ***0,750*** ***1,000*** *1,250*	$g_1 = 1{,}014^2$ $g_2 = 0{,}756^2$
2. $1\,D - 1\,x_{(2)}$: 7148,40[1]) (1) (2) 7 **8** **9** 10 9	a) Die engen π- und σ-Gruppen nicht ganz aufgelöst. Mittelwerte der unaufgelösten Komponentengruppen: $\pi = (0{,}191)$; $\sigma = 0{,}9456$ b) *(0,111)* ***(0,222)*** *0,778* Mittel . . $\pi = (0{,}167)$ ***0,889*** ***1,000*** 1,111 Mittel . . $\sigma = 0{,}9445$	für $g_1 = 1{,}00^2$ gesetzt, folgt: $g_2 = 0{,}891^2$
3. $1\,d_2 - 1\,f_2''$: 6499,67 4 (5) **9** (**10**) **14** 19 12	a) (0,350) (0,413) **0,746** (**0,826**) **1,159** 1,572 b) *(0,333)* *(0,417)* ***0,750*** ***(0,833)*** ***1,167*** *1,583*	$g_1 = 1{,}159^2$ $g_2 = 0{,}746^2$
4. $1\,d_1 - 1\,f_2''$: 6493,79 (**0**) (1) 2 3 **4** 4	a) (**0**) (0,2575) 0,5092 0,7625 **1,0158** b) ***(0)*** *(0,250)* *0,500* *0,750* ***1,000***	$g_1 = 0{,}7604^2$ $g_2 = 0{,}5050^1$
5. $1\,d_3 - 1\,f_3''$: 6471,67 (3) (6) (**9**) 7 10 **13** **16** 19 22 12	a) . . (0,5196) (**0,789**) 0,5507, 0,811 **1,073** **1,330** 1,590 1,850 b) *(0,25)* *(0,50)* ***(0,75)*** *0,583* *0,833* ***1,083*** ***1,333*** *1,583* *1,833*	$g_1 = 1{,}0703^3$ $g_2 = 1{,}3301^3$
6. $1\,d_2 - 1\,f_3''$: 6462,57[2]) (**0**) (1) (2) **11** 12 13 14 15 12	a) (**0**) (0,0830) (0,1661) **0,9166** 0,9996 1,0826 1,1657 b) ***(0)*** *(0,0833)* (0,1667) ***0,9167*** *1,000* *1,0833* *1,1667* *1,250*	$g_1 = 1{,}1657^2$ $g_2 = 1{,}0826^3$
7. $1\,d_2 - 1\,x_{(2)}$: 6455,57[1]) (5) (**10**) 11 **16** **21** 26 18	a) (0,269) (**0,540**) 0,622 **0,891** **1,160** 1,429 b) *(0,2778)* ***(0,5556)*** *0,6111* ***0,889*** ***1,167*** *1,444*	$g_1 = 1{,}160^2$ $g_2 = 0{,}891^2$
8. $1\,d_1 - 1\,x_{(2)}$: 6449,81 (**0**) (7) 9 16 **23** 18	a) (**0**) (0,4033) 0,5026 0,9006 **1,2986** b) ***(0)*** *(0,389)* *0,500* *0,889* ***1,278***	$g_1 = 0{,}897^2$ $g_2 = 0{,}498^1$
9. $1\,d_3 - 1\,f_4''$: 6439,18 (**0**) (1) (2) (3) **12** 13 14 15 16 17 18 12	a) (**0**) (0,082) (0,164) (0,246) **0,9997** 1,081 1,162 . . . b) ***(0)*** *(0,083)* *(0,167)* *(0,250)* ***1,000*** *1,083* *1,167* *1,250* *1,333* *1,417* *1,500*	$g_1 = 1{,}327^3$ $g_2 = 1{,}245^4$

[1]) Nur in der I. Gitterordnung beobachtet.

[2]) Typus stark verzerrt, aber ganz aufgelöst.

Tabelle 2. Zusammenstellung der Termaufspaltungsfaktoren g von Tabelle 1, Mittelwerte der beobachteten g.

λ Å.-E. \ j =	1	2	3	2	3	4	2	2	
7202,45				0,7560				1,014	
7148,40							0,891	1,00	
6499,67		1,159		0,7460					
6493,79	0,5050			0,7604					
6471,67			1,330		1,070				
6462,57		1,166			1,083				
6455,57		1,160					0,891		
6449,81	0,498						0,897		
6439,18			1,327			1,245			
beob. Mittelwert von g	**0,5013**	**1,162**	**1,329**	**0,754**	**1,076**	**1,245**	**0,893**	**1,007**	$\Sigma g = 7{,}967$
rationale Deutung von g beob. — Rungescher Bruch	$\frac{1}{2}$	$\frac{7}{6}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{13}{12}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{8}{9}$	$\frac{1}{1}$	$\Sigma g = \frac{287}{36}\left(\frac{288}{36} = 8{,}0!\right)$
rationale Deutung von g beob. — Dezimalbruch	0,500	1,167	1,333	0,750	1,083	1,250	0,889	1,00	$\Sigma g = 7{,}972$
Abweichung Δ der Beobachtung gegen Deutung in Proz.	+0,2	−0,4	−0,3	+0,6	−0,7	−0,4	+0,3	—	

Saunders[1]), der wir (im äußeren Rahmen von Tabelle 3 rechts und unten) die g-Werte aus Tabelle 2 zufügen. Es zeigt sich, daß die g-Werte der d_i die gewöhnlichen sind, welche aus Landés g-Formel folgen, die der f_i''-Gruppe dagegen zum Teil regelwidrige. Dies ergibt der Vergleich von Tabelle 4a (regelrechte g-Werte der f_i) gegenüber 4b (beobachtete g-Werte der f_i''):

Für den x-Term von Russell und Saunders (in Tabelle 1 und 3 mit $x_{(2)}$ bezeichnet) ergibt sich aus Tabelle 2:

$$g = \frac{8}{9}.$$

[1]) Der Inhalt von Tabelle 1 und 3 war Verfasser schon seit längerer Zeit bekannt, die Veröffentlichung aber erst beabsichtigt, wenn die magnetische Analyse auch der nach ihren Zeemaneffekten noch nicht erkannten (in Tabelle 3 mit × versehenen) Linien geglückt gewesen sein würde. Die außerordentliche Bedeutung, welche den Ergebnissen von Russell und Saunders zukommt, dürfte indessen Anlaß bieten, die darauf bezüglichen Zeemaneffektmessungen, soweit sie einen sachlichen Beitrag zu dem Gegenstande liefern, trotz ihrer Unvollständigkeit bekanntzugeben. Die Wellenlängen in Tabelle 3 sind von Verfasser bestimmt und auf die Linie 6449,81 Å.-E. (Fowler bzw. Russell und Saunders) bezogen. In mehreren Fällen weichen sie um ein geringes von den Angaben von Russell und Saunders ab; trotzdem sind sie der Tabelle 3 zugrunde gelegt, weil sie in der II. Ordnung des großen Gitters (in der Nähe der Normalen, also bei normaler Dispersion) gemessen sind, und somit die Fehler ± 0,002 Å.-E. nicht überschreiten dürften.

Tabelle 3. Die anomale Gruppe $d_i f_i''$ und $d_i x$ des Ca.

					Termbezeichnung	Termgröße und $\Delta\nu$	Termaufspaltungsfaktor g^j
				(8) 6439,18 15525,65	$1\,f_4''$	13407,86	$^5/_4{}^4$
				77,96		*77,96*	
		(7) 6462,57 15469,45	*21,76*	(6) 6471,67 15447,69	$1\,f_3''$	13485,82	$^{13}/_{12}{}^3$
		88,30		*88,32*		*88,31*	
(6) 6493,79 15395,08	*13,93*	(5) 6499,67 15381,15	*21,78*	(1) 6508,88× 15359,37	$1\,f_2''$	13574,13	$^3/_4{}^2$
104,97		*104,97*		*104,96*		*104,96*	
(6) 6449,81 15500,05	*13,93*	(3) 6455,57 15486,12	*21,78*	(1) 6464,71× 15464,33	$1\,x_{(2)}$	13469,17	$^8/_9{}^2$
		19,12		*18,72*		*18,92*	
		($^1/_2$) 6447,63× 15505,24	*22,19*	(1) 6456,90× 15483,05	$1\,x_{(3)}$	13450,25	?
				7,29		*7,29*	
				($^1/_4$) 6453,86× 15490,34	$1\,x_{(4)}$	13442,9	?
$1\,d_1$		$1\,d_2$		$1\,d_3$	Termbezeichnung		
28969,2	*13,9*	28955,3	*21,8*	28933,5	Termgröße und $\Delta\nu$		
$^1/_2{}^1$		$^7/_6{}^2$		$^4/_3{}^3$	Termaufspaltungsfaktor g^j		

1. Zu den Termen $1\,f_2''$ und $1\,x_{(2)}$ gehören die Kombinationen $1\,D - 1\,f_2'' = 7202{,}45$ Å.-E., $1\,D - 1\,x_{(2)} = 7148{,}40$ Å.-E., deren Zeemaneffekte (Tabelle 1) hiermit in Einklang sind.
2. Bei den mit × bezeichneten Linien konnten die Zeemaneffekte noch nicht beobachtet werden.
3. Die eingeklammerten Ziffern über den Linien bedeuten die relativen Intensitäten nach Schätzung.

Russell und Saunders deuten die von ihnen angegebene Gruppe von 9 Linien (Tabelle 3 über dem gestrichelten Querstrich) als eine 6-Liniengruppe der Kombination $d_i\,f_i''$ mit einem übergelagerten (nicht

zum f_i''-Term gehörigen) d_i x-Triplett. Der x-Term bildet außer der Kombination 1 d_i-x keine weitere. Aus der Kombination $d_i x$ folgt für x die innere Quantenzahl 2. Im übrigen bleibt die Deutung des x-Terms offen.

Der Zeemaneffekt führt weiter, indem er auf eine Beziehung zwischen f_2- und $x_{(2)}$-Term hinweist: Die g-Werte beider Terme weichen von dem für f_2 regelrechten Wert $g = 2/3$ ab, und zwar in einer Weise, die einen überraschenden aber einfachen Zusammenhang zwischen regelrechten und abweichenden g offenbart: „Das Produkt der abweichenden g ist gleich dem regelrechten g."

$$\frac{3}{4} \cdot \frac{8}{9} = \frac{2}{3}. \tag{5}$$

Diese Beziehung zwischen regelrechten und abweichenden g-Werten zeigt, daß der f_2''- und der $x_{(2)}$-Term zusammengehörige und wesens-

Tabelle 4. Die g-Werte des f_i- und f_i''-Terms.

	a) f_i-Terme			b) f_i''-Terme		
	f_2	f_3	f_4	f_2''	f_3''	f_4''
$g =$	$\frac{2}{3}$	$\frac{13}{12}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{8}{9}$	$\frac{13}{12}$	$\frac{5}{4}$
$j =$	2	3	4	2	3	4

gleiche Terme, d. h. beide „regelwidrige f_2-Terme" sind, die sich nach (5) zusammen zu dem regelrechten f_2-Term ($g = \frac{2}{3}$) ergänzen.

Für diese Auffassung spricht noch eine andere Tatsache, die zwar nur formaler Art, aber doch auffällig ist: die Landésche Tabelle der Triplett-g-Werte (Tabelle 5) weist in jeder k-Zeile für den Term mit dem kleinsten j (in Tabelle 5 durch Fettdruck hervorgehoben) einen g-Wert von der Form $\frac{n-1}{n}$ auf, an anderen Stellen der Tabelle 5 kommt die Form $\frac{n-1}{n}$ nicht vor. Von dieser gleichen Form sind aber auch die g-Werte von f_2'' und $x_{(2)}$, nämlich $\frac{3}{4}$ und $\frac{8}{9}$ ($j = 2$). Sie gehören also in Analogie mit Tabelle 5 beide in die Reihe $k = 4$ an die Stelle $j = 2$ (d. h. dorthin, wo in Tabelle 5 der Termbruch $\frac{2}{3}$ steht). Man kann insofern die g-Werte $\frac{3}{4}$ und $\frac{8}{9}$ Isotope des regulären g-Wertes $\frac{2}{3}$ von f_2 nennen.

Tabelle 5. Die g-Werte der Tripletts nach Landés g-Formel.

	$\Delta\nu =$	1 : 2 : 3 : 4 : 5					
	k \ $j=$	0	1	2	3	4	5
s	1		2				
p	2	**0**	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$			
		0	$\frac{1}{2}$	$\frac{7}{6}$	$\frac{4}{3}$		
d	3		**2**	$\frac{2}{3}$	$\frac{13}{12}$	$\frac{5}{4}$	
f	4			**3**	**3**	$\frac{21}{20}$	$\frac{6}{5}$
g	5				$\frac{4}{4}$		

Mit dem beobachteten Zeemaneffekt ist sowohl die Auffassung verträglich, daß die beiden Terme f_2'' und $x_{(2)}$ eine Verzweigung eines regelrechten f_2-Terms darstellen, während f_3 und f_4 unverzweigt sind, so daß aus der 6-Liniengruppe eine Neunergruppe wird, als auch, daß der gesamte regelrechte f_i-Term in zwei regelwidrige Terme, f_i'' und x_i, verzweigt ist. Dann liegen zwei Gruppen von je sechs Linien ineinander, eine Kombination $d_i f_i''$ und eine Kombination $d_i x_i$; x_i ist damit ein ähnlicher f-Term, wie f_i''.

Für die letztere Auffassung zeigen sich in der Tat bestimmte Anhaltspunkte: in den Aufnahmen des Verfassers liegen in dieser Gruppe drei weitere sehr schwache, deshalb nur ungenau und nur in I. Ordnung meßbare Linien:

6456,90 Å.-E., Intensität = 1
53,86 „ „ = $^1/_4$
47,63 „ „ = $^1/_2$

die in Tabelle 3 unterhalb des gestrichelten Querstrichs eingefügt sind. Sie ergänzen in der Tat den x-Term von Russell und Saunders ebenfalls zu einer 6-Liniengruppe, allerdings zeigt diese $d_i x_i$-Gruppe verkehrten Intensitätsverlauf. Wegen der geringen Intensität ist es Verfasser bislang nicht gelungen, den Zeemaneffekt der drei schwächsten Linien und damit die Termaufspaltung von $x_{(3)}$ und $x_{(4)}$ zu erhalten[1]), so daß der Beweis für die Richtigkeit der so ergänzten $d_i x_i$-Gruppe noch aussteht. Dem ist in Tabelle 3 dadurch Rechnung getragen, daß die Indizes der $x_{(i)}$ eingeklammert sind.

[1]) Für 6456,90 ist der Typus noch qualitativ erkennbar und zwar als Typus von der Art $j' = j$, also in Einklang mit der Ordnung von Tabelle 3.

Aus Tabelle 3 läßt sich weiter entnehmen, daß das Auftreten der regelwidrigen g-Werte einer anderen als der Landéschen Intervallregel folgt. Für den normalen f-Term sollte das Intervallverhältnis $\Delta f_{43} : \Delta f_{32} = 4 : 3$ sein, statt dessen findet sich:

(a) $\Delta f''_{43} : \Delta f''_{32} = 77{,}96 : 88{,}31 = 0{,}8827$ ($\sim 8 : 9 = 0{,}889$),

(b) $\Delta x_{43} : \Delta x_{32} = 7{,}29 : 18{,}92 = 0{,}3855$ ($\backsim 3 : 8 = 0{,}375$).

Die magnetische Analyse der Linien von Tabelle 3 führt somit zu dem Schluß: Faßt man das Spektrum des neutralen Ca als Ganzes als System von Multipletts I. Stufe auf, so bedeutet die regelwidrige Termaufspaltung von f'_2 und $x_{(2)}$ einen Verstoß gegen die g-Formel. Folgen wir dagegen bezüglich der neuen Terme des Ca der von Russell und Saunders gegebenen und von ihnen mit guten Gründen gestützten Auffassung (S. 2), so würden die neuen Terme einem Multiplettsystem II. Stufe zugehören. In diesem Falle kann die Geltung der g-Formel und Intervallregel nicht erwartet werden, und es ist im Gegenteil überraschend, daß der f''_4- und f''_3-Term überhaupt der g-Formel folgen. Als Tatsache steht in jedem Fall fest, daß die abweichenden g-Werte [und Intervallverhältnisse] selbst wieder in den Grenzen der Meßgenauigkeit rational sind und in einer rationalen Beziehung zu den korrespondierenden regelrechten stehen. Somit liegt hier ein Fall partieller Gültigkeit der g-Formel vor, während sie nach bisheriger Erfahrung entweder ganz (nämlich für Multipletts I. Stufe) oder gar nicht (für Multipletts höherer Stufe) zutrifft.

§ 3. Die Durchbrechung des Auswahlprinzips der m ist die zweite Regelwidrigkeit bei den neuen Termen, wenngleich sie diesen nicht ausschließlich zukommt. Sie bedeutet eine Verschärfung der m-Auswahl der Art, daß der Regel nach erlaubte Übergänge $m \to m'$ in bestimmten Fällen verboten sind. Diese Verschärfung tritt als Ausfall von Zeemankomponenten in gewissen Termkombinationen (Linientypen) in Erscheinung, und zwar zeigt sich, daß jeweils gerade die normalerweise stärksten Komponenten ganz unterdrückt werden, während die übrigen nach Lage und Intensität ungeändert bleiben. Mit dem „Verstoß gegen die g-Formel" hat die Verschärfung der m-Auswahl gemein, daß beide mit anomalen Intervallverhältnissen verknüpft sind.

Der Komponentenausfall ist besonders augenfällig bei der ersten Triplett-Nebenserie des Mg. Tabelle 6 gibt die Wellenlängen und Zeeman-

typen[1]) der Gruppe wieder, Fig. 1a eine maßstäbliche Zeichnung des Plattenbildes; die Pfeile in Fig. 1a sollen den Intensitätsverlauf in jedem der drei Typen noch besonders hervorheben (Strichlänge = Intensität, Pfeilrichtung = Intensitätsabfall).

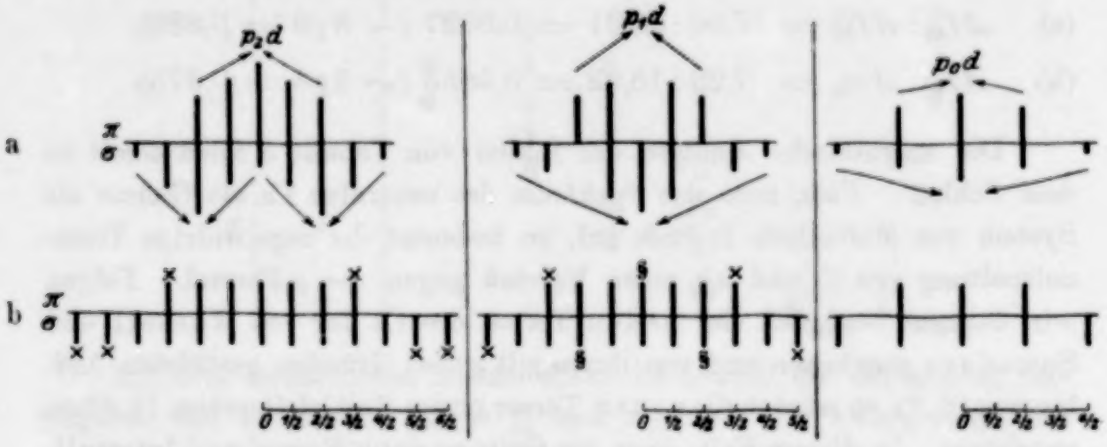


Fig. 1. Die Zeemantypen der „vereinfachten" I. Triplett-Nebenserie (Mg).
a) beobachtet b) theoretisch.

Die Gruppe der 3 Mg-Linien ist bekanntlich eine „vereinfachte" I. Nebenserie, d. h. eine Kombination $p_i d$ ohne Multiplizität des d-Terms. Die magnetischen Typen entstehen durch partielle magnetische Verwandlung (Paschen-Backeffekt) des d_i-Terms[2]) (es ist unmöglich, eine

Tabelle 6. Die Termkombination $2p_i - 3d$ des Mg.

Termkombination	λ Å.-E.	Zeemantypus
$2p_2 - 3d$	3838,29	$\|(0)_{10}\ (1)_8\ (2)_3\ 0_4\ 1_6\ 2_9\ 3_4\ 4_{1/2}\|:2$
$2p_1 - 3d$	3832,30	$\|(1)_8\ (2)_5\ 0_8\ 1_7\ 3_5\ 4_1\|:2$
$2p_0 - 3d$	3829,36	$\|(0)_5\ (2)_4\ 0_7\ 2_3\ 4_2\|:2$

Die Indizes in Spalte 3 bezeichnen die relativen Intensitäten der Zeemankomponenten nach Schätzung, die größte in der ganzen Gruppe vorkommende Intensität ist mit 10 bezeichnet.

Termaufspaltung g^j für den d-Term zu finden, deren Kombination mit den Landéschen Termaufspaltungsfaktoren der p_0, p_1, p_2 die Typen der Fig. 1a liefert; der d-Term ist also trotz fehlender Multiplizität nicht

[1]) E. Back, Ann. d. Phys. **70**, 371 f., 1923.

[2]) Wir folgen hier der ausführlichen Darstellung des Gegenstandes durch Herrn Sommerfeld (Atombau und Spektrallinien 4. Auflage, 1925, S. 671 ff. und 679 ff.), auf die ausdrücklich Bezug genommen wird, und fügen lediglich die Betrachtung des Komponentenausfalls zu.

einem gewöhnlichen einfachen Term (s) gleichzustellen). Das Typenbild der Fig. 1a folgt fast exakt, wenn man an Stelle der $m.g$ für die Terme d_1, d_2, d_3 deren durch ein starkes äußeres Magnetfeld normalisierte (ganzzahlige) magnetische Niveaus einführt. Tabelle 7[1]) enthält die $m.g$-Werte der p_i und die normalisierten der d_i; die Kombination gemäß beider dem ungestörten Auswahlprinzip der m [S. 579] liefert der Reihe nach für $p_0 d$, $p_1 d$, $p_2 d$ die Typen, welche in Fig. 1 b dargestellt sind[2]). Über den Intensitätsverlauf läßt sich dabei keine Aussage machen; dem ist in Fig. 1b durch gleiche Strichlängen für alle Komponenten Rechnung getragen.

Tabelle 7. Aufspaltungsschema für die Kombination ($p_i d$) des Mg.

		p_2	p_1	p_0			
$m =$	-3	-2	-1	0	$+1$	$+2$	$+3$
p_i		$-\frac{6}{2}$	$-\frac{3}{2}$	0	$+\frac{3}{2}$	$+\frac{6}{2}$	
d d_3	$-\frac{8}{2}$	$-\frac{4}{2}$	0	$+\frac{2}{2}$	$+\frac{4}{2}$	$+\frac{6}{2}$	$+\frac{8}{2}$
d d_2		$-\frac{6}{2}$	$-\frac{\mathbf{2}}{\mathbf{2}}$	$\mathbf{0}$	$+\frac{\mathbf{2}}{\mathbf{2}}$	$+\frac{4}{2}$	
d d_1			$-\frac{4}{2}$	$-\frac{2}{2}$	0		

Der Vergleich von Fig. 1b (theoretische Typen) mit 1a (beobachtete Typen) zeigt 13 überzählige theoretische Komponenten, die in Fig. 1b mit $\times$ bzw. § angemerkt sind. Auf diese überzähligen Komponenten macht Herr Sommerfeld[3]) mit dem Bemerken aufmerksam, daß ihr Fehlen in der Beobachtung vermutlich an zu geringer Intensität liegt. Für die überzähligen $\times$-Komponenten leuchtet dies ein, denn die Pfeilrichtungen in Fig. 1a weisen in der Tat auf verschwindende Intensität

[1]) Tabelle 7 ist identisch mit Tabelle 74, l.c. S. 680, von Herrn Sommerfeld und von dort übernommeu. Die Anwendung von Fett- und Kursivdruck für einzelne Ziffern durch Verfasser findet im folgenden ihre Erklärung.

[2]) Nach Sommerfeld l.c. S. 680.

[3]) l. c. S. 680.

der ×-Komponenten hin. Für die überzähligen §-Komponenten dagegen deuten die Pfeile auf maximale Intensität für die π-Komponenten, für die σ-Komponenten auf fast maximale und jedenfalls größere Intensität als die der beobachteten äußeren σ-Komponenten. Also darf man das Fehlen der theoretischen §-Komponenten in der Beobachtung als „Lücke oder Komponentenausfall" bezeichnen. Bei regelrechten Typen verläuft die Komponentenfolge nach Lage und Intensität innerhalb der π- bzw. der σ-Gruppen immer lückenlos, darin drückt sich gerade das Auswahlprinzip der m aus[1]). Eine Lücke in der Komponentenfolge gleicher Polarisationsart bedeutet also Durchbrechung des m-Auswahlprinzips, und zwar ein zusätzliches Übergangsverbot.

In der Schreibweise der Tabelle 7 bedeutet der Ausfall der §-Komponenten, daß die Übergänge zwischen $mg = 0$ von p_1 und den fettgedruckten mg nicht auftreten. Fragen wir, ob die fettgedruckten mg-Werte in Tabelle 7 vor den übrigen durch irgend eine besondere Eigenschaft ausgezeichnet sind, so findet sich, daß gerade die drei fettgedruckten, nämlich $mg = 0, \pm \frac{3}{2}$, die einzigen in Tabelle 7 sind, die — obwohl normalisiert — dennoch hinsichtlich der Mittelspalte $m = 0$ symmetrisch sind ($\Sigma mg = 0$). Wir wollen diese Eigenschaft, welche nichtnormalisierte magnetische Niveaus (d. i. in schwachen Feldern) immer haben, als „vollkommen symmetrisch" bezeichnen[2]). Jetzt können wir das Verschwinden der theoretischen §-Komponenten auch so ausdrücken: „Die Übergänge zwischen $m = 0$ von p_1 und den »vollkommen symmetrischen« normalisierten mg sind verboten" (A).

Diese Fassung legt eine analoge für das Fehlen der ×-Komponenten nahe: bezeichnen wir entsprechend oben solche mg-Werte in Tabelle 7, die — entgegen dem regelrechten magnetischen Niveauschema in schwachen Feldern — in der Mittelspalte $m = 0$ einen Wert $mg \neq 0$ oder in einer Spalte $m \neq 0$ einen Wert $mg = 0$ aufweisen, als „vollkommen unsymmetrisch" (mg-Werte solcher Art sind in Tabelle 7 durch Kursivschrift hervorgehoben), so läßt sich das Fehlen der ×-Komponenten so ausdrücken: „Die Übergänge zwischen $m \neq 0$ der p_i und den »vollkommen unsymmetrischen« normalisierten mg sind verboten" (B).

Satz (B), der sich ganz ungezwungen als Analogie zu (A) ergibt, ist spiegelbildlich zu diesem, mit der Einschränkung, daß (B) für alle drei p_i-Terme zutrifft, (A) sich dagegen nur auf die Kombination von p_1 bezieht. Andererseits muß (B), da „vollkommen unsymmetrische" magnetische Niveaus nur in **starken** Feldern vorkommen können, an solche, d. h. an den partiellen Verwandlungseffekt gebunden sein, Satz (A) dagegen nicht, weil in schwachen Feldern ausnahmslos „vollkommen symmetrische" magnetische Niveaus vorhanden sind. In der Tat wird das Folgende gerade zeigen, daß der an dem Beispiel des Typus $p_1 d$ von Mg nachgewiesene Komponentenausfall gemäß (A) häufiger vorkommt und nicht mit dem Vorhanden-

---

[1]) Vgl. hierzu die „Grundtypen" in Back-Landé, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur, S. 168.

[2]) „Symmetrisch" bezüglich der Mittelspalte $m = 0$ sind in Tabelle 7 zwar auch die $mg = \pm \frac{5}{2}$, aber hier steht in der Mittelspalte $g = +\frac{2}{2}$, also ist Σg hier $\neq 0$, nämlich $+\frac{2}{2}$; demnach ist die Symmetrie hier nicht „vollkommen" wie oben.

sein eines starken Feldes in Beziehung steht. Läßt man also in Satz (A) die Beschränkung auf starke Felder fallen, so verschwindet damit von selbst die Einschränkung auf „vollkommen symmetrische" $m\,g$, weil in schwachen Feldern nur solche vorkommen, und Satz (A) lautet allgemein:

Zusätzliches Übergangsverbot: „In gewissen Fällen sind in der Kombination $p_i\,d_i$ (Tripletts) die regelrechten Übergänge von oder nach $m = 0$ von p_1 verboten, alle anderen Übergänge bleiben unberührt."

Genau dieses verallgemeinerte zusätzliche Übergangsverbot findet sich in Wirkung bei der Kombination[1]) $1\,d_i - 1\,p_i''$ des Ca, in welcher die Multiplizität des d_i- und p_i-Terms im Gegensatz zur obigen Mg-Gruppe ungeschwächt besteht. Tabelle 8 gibt die Gruppe wieder.

Tabelle 8. Die Gruppe $1\,d_i - 2\,p_i''$ des Ca.

					Term	g	Termgröße
(0,2)		(0,5)		(4)			
[5273,741]		[5267,709]		5263,857	$2\,p_0''$	$\frac{0}{0}$	9971,7
18961,86	*21,73*	18983,59	*13,89*	18997,48			
1,96		*1,96*		*1,94*	$\Delta p_{01}''$		*1,9*
(1)		(6)		(3)			
[5273,200]		5267,167		5263,317	$2\,p_1''$	$\frac{3}{2}$	9969,8
18963,82	*21,73*	18985,55	*13,87*	18999,42			
4,74		*4,74*		*4,76*	Δp_{12}		*4,8*
(8)		(3)		(1)			
5271,880		5265,851		5262,020	$2\,p_2''$	$\frac{3}{2}$	9965,0
18968,56	*21,73*	18990,29	*13,89*	19004,18			
$1\,d_3$	$\Delta\nu d_{32}$	$1\,d_2$	$\Delta\nu d_{21}$	$1\,d_1$	Term		
$\frac{4}{3}$		$\frac{7}{6}$		$\frac{1}{2}$	g		
28933,5	*21,7*	28955,3	*13,9*	28969,2	Termgröße		

Wellenlängen nach Messung des Verf. bezogen auf λ_{vac} 5271,880 Å.-E. (Paschen-Götze, S. 75). Die Zahlen in []-Klammern sind die „verbotenen" Linien, welche im Felde auftreten, in ()-Klammern relative Intensitäten. Intervallverhältnis:

$$\Delta p_{21}'' : \Delta p_{10}'' = \frac{2{,}44 : 1 \text{ beob.}}{2 : 1 \text{ theor.}} \sim \frac{5 : 2 \text{ beob.}}{4 : 2 \text{ theor.}}; \quad \Delta d_{32} : \Delta d_{21} = \frac{3{,}12 : 2 \text{ beob.}}{3 : 2 \text{ theor.}}.$$

Der p_i''-Term in Tabelle 8 gehört zu den neuen Termen des Ca. Die vom Verfasser beobachteten Zeemaneffekte dieser Gruppe sind in Tabelle 9 angegeben und neben ihnen die berechneten regelrechten Zeemaneffekte für eine normale Kombination $p_i\,d_i$ gleicher Wellenlänge bei gleicher Feldstärke. Die beobachteten Zeemankomponenten zeigen gegenüber den berechneten gewisse Verschiebungen[2]); diese sind nach

[1]) Russell und Saunders, l. c. S. 49 u. 54; Paschen-Götze, S. 75.

[2]) Bezüglich der Bestimmung dieser Verschiebungen und der Absolutlage der Komponenten vgl. Verf., Ann. d. Phys. **70**, 350, Anm. 2, 1923. Diese Methode ist auch hier angewendet.

Art und Größe reell und lassen die „Verzerrung“ durch beginnende magnetische Verwandlung erkennen.

Fig. 2 ist eine maßstäbliche Zeichnung der Tabelle 9.

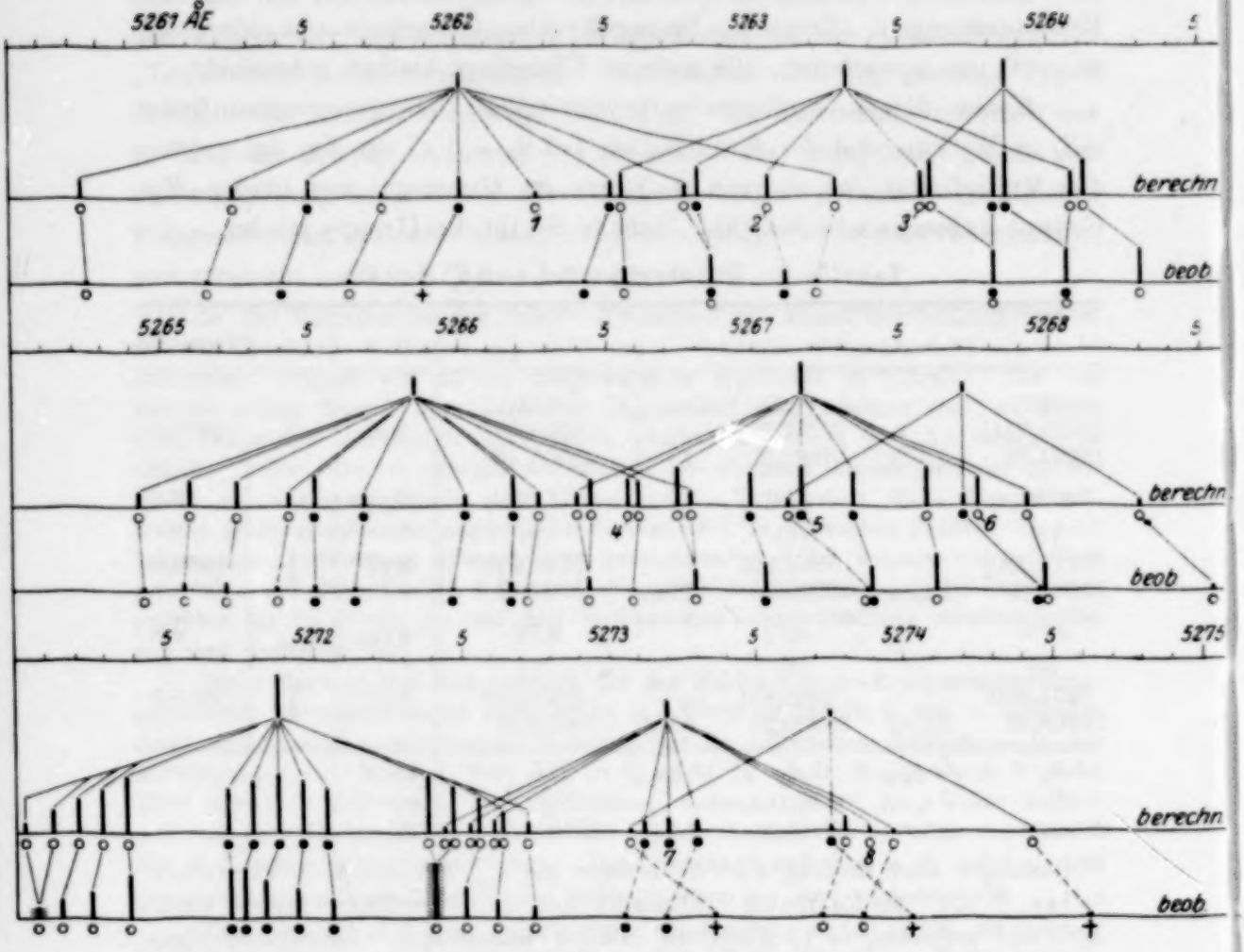


Fig. 2. Die Gruppe $d_i p_i''$ des Ca im Magnetfeld (bildliche Darstellung von Tab. 9).

Jeweils oben: Wellenlängenskale in Å.-E., darunter: die Linien ohne Feld, darunter: die berechneten, darunter: die beobachteten Zeemankomponenten (Strichlänge = Intensität).

Zeichenerklärung:

○ Schwingung ⊥ zu den Kraftlinien; ● Schwingung ∥ zu den Kraftlinien;
+ Polarisationszustand
wegen zu geringer Intensität nicht beobachtet.

Die Ziffern 1 bis 8 in der Zeile der berechneten Zeemankomponenten bezeichnen diejenigen berechneten Komponenten, welche in der Beobachtung fehlen, sie sind in Tab. 9, Spalte „Bemerkungen“ einzeln nachgewiesen.

Die Vergleichung der beobachteten und berechneten Zeemantypen zeigt, daß alle beobachteten Komponenten sich den berechneten eindeutig zuordnen lassen, mit Ausnahme von 8 theoretischen Komponenten, die überzählig sind (in Tabelle 9 und in Fig. 2 mit den Ziffern „1“ bis „8“ bezeichnet). Hiervon ist „1“ theoretisch von verschwindender Intensität, „2“ bis „8“ dagegen theoretisch von größerer Intensität als die beobachteten Nachbarkomponenten; insbesondere ist „5“ und „7“ von maximaler, „4“, „6“, „8“ von fast maximaler Intensität. Das Fehlen von „2“ bis „8“ ist also ein ebensolcher Komponentenausfall wie das Fehlen der §-Komponenten in Fig. 1.

Tabelle 10 stellt die ausfallenden Komponenten „2“ bis „8“ zusammen. Fragen wir nach dem Ursprung der ausfallenden Komponenten

Tabelle 9. Die Gruppe $d_i\, p_i$ der Tabelle 8 im Magnetfeld.

	Typus berechnet			Typus beob.			Verschiebung $\lambda_{beob.} - \lambda_{ber.}$	Bemerkungen
	J	Pol.	λ Å.-E.	λ Å.-E.	J	Pol.		
$d_3\, p_2''$	1	σ	5272,726	2,743	2	σ	+ 0,017	
$\lambda = 5271{,}880$	3	σ	2,641	2,612	3	σ	— 0,029	
	5	σ	2,557	2,506	5	σ	— 0,051	
Typus (theor.):	6	σ	2,472	2,405	8	σ		
(0) (1) (2) **6** 7 8 9 10	7	σ	2,386					
6	6	π	2,049	2,063	4	π	+ 0,014	
	7	π	1,965	1,938	5	π	— 0,027	
	8	π	1,880	1,837	6	π	— 0,043	
	7	π	1,795	1,766	8	π	— 0,029	
	6	π	1,711	1,720	8	π	+ 0,009	
	7	σ	1,374	1,381	8	σ	+ 0,007	
	6	σ	1,288	1,249	7	σ	— 0,039	
	5	σ	1,203	1,145	5	σ	— 0,058	
	3	σ	1,119	1,066	3	σ		
	1	σ	1,034					
$d_3\, p_1''$	0,2	σ	5273,960	3,854	1	σ	— 0,106	
$\lambda = 5273{,}200$	0,5	σ	3,876	—	—	—	—	fehlt in Beob. („8“)
	0,8	σ	3,791	3,714	0,5	σ	— 0,077	
(0) (1) **7 8 9**	0,8	π	3,284	3,188	0	π	— 0,096	
6	1	π	3,200	—	—	—	—	fehlt in Beob. („7“)
	0,8	π	3,116	3,045	0,5	π	— 0,071	
	0,8	σ	2,609					fällt auf $d_3\, p_2''$
	0,5	σ	2,524					
	0,2	σ	2,440					
$d_3\, p_0''$	0,1	σ	5274,417	4,617	0	+	+ 0,200	Polarisationszustand nicht beobachtet.
$\lambda = 5273{,}741$	0,2	π	3,741	4,023	0	+	+ 0,282	
Typus: $\frac{(0)\ 8}{6}$	0,1	σ	3,065	3,347	0	+	+ 0,282	

Tabelle 9. (Fortsetzung.)

	Typus berechnet			Typus beob.			Verschiebung $\lambda_{beob.} - \lambda_{ber.}$	Bemerkungen
	J	Pol.	λ Å.-E.	λ Å.-E.	J	Pol.		
$d_2\,p_2''$	1	σ	5266,777	6,791	8	σ	+ 0,014	fällt auf $d_2\,p_1''$
$\lambda = 5265{,}851$	3	σ	6,609	6,581	1	σ	+ 0,028	
(2) (4) 5 7 9 11	3	σ	6,440	6,436	6	σ	— 0,004	fällt auf $d_2\,p_1''$
6	1	σ	6,272	6,230	0	σ	— 0,042	
	4	π	6,188	6,177	5	π	— 0,011	
	2	π	6,019	5,978	1	π	— 0,041	
	2	π	5,683	5,650	2	π	— 0,033	
	4	π	5,514	5,511	4	π	— 0,003	
	1	σ	5,430	5,383	3	σ	— 0,047	
	3	σ	5,262	5,218	5	σ	— 0,044	
	3	σ	5,093	5,076	4	σ	— 0,017	
	1	σ	4,925	4,944	2	σ	+ 0,019	
$d_2\,p_1''$	1	σ	5267,925	7,988	6	σ	+ 0,036	
$\lambda = 5267{,}167$	3	σ	7,757	—	—	—	—	fehlt in Beob. („6")
(0) (2) 5 7 9	6	σ	7,588	7,623	8	σ	+ 0,035	
6	5	π	7,335	7,401	6	π	+ 0,066	
	6	π	7,167	—	—	—	—	fehlt in Beob. („5")
	5	π	6,999	7,045	7	π	+ 0,046	
	6	σ	6,746	6,791	6	σ	+ 0,045	fällt auf $d_2\,p_2''$
	3	σ	6,577	—	—	—	—	fehlt in Beob. („4")
	1	σ	6,409	6,436	5	σ	+ 0,027	fällt auf $d_2\,p_2''$
$d_2\,p_0''$	0,4	σ	5268,299	8,541	3	σ	+ 0,242	
$\lambda = 5267{,}709$	0,5	π	7,709	7,972	2	π	+ 0,263	
Typus: (0) 7	0,4	σ	7,119	7,390	1	σ	+ 0,271	
6								
$d_1\,p_2''$	2	σ	5263,281	3,220	0	σ	— 0,061	
$\lambda = 5262{,}020$	1	σ	2,777	2,864	8	π,σ	— 0,013	fällt auf $d_1\,p_1''$
(0) 1 (2) 3 5	1	π	2,524	2,426	1	π	— 0,098	
2	0	σ	2,272	—	—	—	—	fehlt in Beob. („1")
	2	π	2,020	1,889	0	+	— 0,131	
	0	σ	1,768	1,645	2	σ	— 0,123	
	1	π	1,516	1,411	0	π	— 0,105	
	1	σ	1,263	1,166	1	σ	— 0,097	
	2	σ	0,759	0,762	0	σ	+ 0,003	
$d_1\,p_1''$	2	σ	5264,074	4,063	8	π,σ	— 0,011	fällt auf $d_1\,p_0''$
$\lambda = 5263{,}317$	3	π	3,822	3,821	7	π,σ	— 0,001	fällt auf $d_1\,p_0''$
1 (2) 3	2	σ	3,569	—	—	—	—	fehlt in Beob. („3")
2	2		3,065	3,118	2	π!	+ 0,053	(„2")
	3	π	2,812	2,864	8	π,σ	+ 0,052	fällt auf $d_1\,p_2''$
	2	σ	2,560	2,572	5	σ	+ 0,012	
$d_1\,p_0''$	4	σ	5264,109	4,315	8	σ	+ 0,206	
$\lambda = 5263{,}857$	5	π	3,857	4,063	8	π,σ	+ 0,206	fällt auf $d_1\,p_1''$
(0) 1	4	σ	3,605	3,821	7	π,σ	+ 0,216	fällt auf $d_1\,p_1''$
2								

im Schema der magnetischen Niveaus, so zeigt Tabelle 11, daß es gerade die Übergänge aus $m = 0$ von p_1'' sind, die unterdrückt werden. Also ergibt sich für die Gruppe $d_i p_i''$: „Die Übergänge aus $m = 0$ von p_i'' sind

Tabelle 10. Zusammenstellung der „ausfallenden" Komponenten von Tabelle 9 und Fig. 2.

λ Å.-E.	Termkombination	Zeemantypus		„Ausfallende" Komponenten	Nummer der fehlenden Komponenten in Fig. 2
		beobachtet	regelrecht		
5263,317	$d_1 p_1''$	$\pm \frac{(2)\ 3}{2}$	$\frac{1\,(2)3}{2}$	$\pm \frac{1}{2}$	„2" „3"
5267,167	$d_2 p_1''$	$\pm \frac{(2)5\ 9}{6}$	$\frac{(\mathbf{0})\,(2)\,\mathbf{5}\,7\,9}{6}$	$\pm \frac{(0)\ 7}{6}$	„4" „5" „6"
5273,200	$d_3 p_1''$	$\pm \frac{(1)7\ 9}{6}$	$\frac{(\mathbf{0})\,(1)\,\mathbf{7}\ 8\ 9}{6}$	$\pm \frac{(0)\ 8}{6}$	„7" „8"

verboten; alle anderen Übergänge bleiben unberührt." Dies ist aber genau das zusätzliche Übergangsverbot welches wir aus der Gruppe $p_i d$ des Mg abgeleitet haben.

Tabelle 11. Komponentenausfall der Kombination $d_i p_i''$.

Der Ausfall des magnetischen Niveaus $mg = 0$ von p_1' ist durch {}-Klammern angedeutet. Zeile a) gibt den Zeemaneffekt an, der bei Ausfall von {0} entsteht, Zeile b) die in der Gruppe $d_i p_i''$ fehlenden Zeemankomponenten, welche in den Übergängen von {0} ihren Ursprung haben; die Zeilen a) + b) zusammen stellen die „regelrechten" Zeemantypen von $p_1 d_i$ dar, Zeile a) ist identisch mit dem Befund von Tabelle 9 und Fig. 2.

$d_3 p_1''$.

$m =$	−2	−1	0	+1	+2
p_1''		$-\frac{3}{2}$	{0}	$+\frac{3}{2}$	
d_3	$-\frac{8}{3}$	$-\frac{4}{3}$	0	$+\frac{4}{3}$	$+\frac{8}{3}$
a) Typus	$-\frac{9}{6}$	$-\frac{\mathbf{7}}{\mathbf{6}}$ $\left(-\frac{1}{6}\right)$		$\left(+\frac{1}{6}\right)$	$+\frac{\mathbf{7}}{\mathbf{6}}$ $+\frac{9}{6}$
b) Übergänge von {0}	$\left[-\frac{8}{6}\right]$		[(0)]		$\left[+\frac{8}{6}\right]$

Tabelle 11. (Fortsetzung.)

$d_2 p_1''$.

$m =$	−2	−1	0	+1	+2
p_1''		$-\frac{3}{2}$	{0}	$+\frac{3}{2}$	
d_2	$-\frac{14}{6}$	$-\frac{7}{6}$	0	$+\frac{7}{6}$	$+\frac{14}{6}$
a) Typus	$-\frac{9}{6}$	$-\frac{5}{6}$ $\left(-\frac{2}{6}\right)$		$\left(+\frac{2}{6}\right)$	$+\frac{5}{6}$ $+\frac{9}{6}$
b) Übergänge von {0}	$\left[-\frac{7}{6}\right]$		[0]		$\left[+\frac{7}{6}\right]$

$d_1 p_1''$.

$m =$	−1	0	+1
p_1''	$-\frac{3}{2}$	{0}	$+\frac{3}{2}$
d_1	$-\frac{1}{2}$	0	$+\frac{1}{2}$
a) Typus	$-\frac{3}{2}$ $\left(-\frac{2}{2}\right)$		$\left(+\frac{2}{2}\right)$ $+\frac{3}{2}$
b) Übergänge von {0}	$\left[-\frac{1}{2}\right]$		$\left[+\frac{1}{2}\right]$

Ein ganz gleichartiger Komponentenausfall findet sich bei der Gruppe 6156 ff des Ca ($1\,d_i - 2\,p_i$), die in Tabelle 12[1]) wiedergegeben ist.

Tabelle 12. Die Gruppe 6156 Å.-E. ff des Ca.

6169,87 (4) $1\,d_3 - 2\,p_2$	6169,36 (3) $1\,d_2 - 2\,p_1$
61,60 (3) $1\,d_2 - 2\,p_2$	64,02 (2) $1\,d_1 - 2\,p_1$
56,31 (1) $1\,d_1 - 2\,p_2$	66,75 (3) $1\,d_1 - 2\,p_0$

$$\Delta p_{21} = 20{,}33;\quad \Delta p_{10} = 7{,}20;\quad \Delta p_{21} : \Delta p_{10} = \frac{2{,}8:1 \text{ beob.}}{2:1 \text{ theor.}} \backsim \frac{3:1}{2:1}.$$

Die geringe Intensität dieser Gruppe im Gegensatz zur vorigen ermöglicht eine genaue Verfolgung der Zeemankomponenten allerdings nur bei den drei stärksten Linien („Hauptlinien") 6169,87 ($d_3 p_2$), 6169,36 ($d_2 p_1$), 6166,75 ($d_1 p_0$). Hiervon entspricht die Linie 6169,36 ($d_2 p_1$) der Linie 5267,17 ($d_2 p_1'$) der vorigen Gruppe (Tabelle 8) und in

[1]) Nach Paschen-Goetze, S. 78.

der Tat fehlen im Typus von 6169,36 genau die in Tabelle 8 und Fig. 2 mit „4“, „5“, „6“ bezeichneten Zeemankomponenten, während die übrigen des $p_1 d_2$-Typus unberührt bleiben. Die Wiedergabe der Tabelle 9 entsprechenden Meßreihe, anf welche sich diese Angabe gründet, wird unterlassen.

Es bleibt die Frage, an welche Voraussetzungen das Eintreten des zusätzlichen Übergangsverbots geknüpft ist, mit anderen Worten: sind die beschriebenen Fälle noch durch eine andere gemeinsame Eigenschaft ausgezeichnet?

In Tabelle 13 sind unter Hinzufügung zweier Beispiele von „Regelfällen“ der Kombination $p_i d_i$ (Cd, Zn) (in welchen also der Komponentenausfall nicht eintritt) Intervallverhältnisse und relative Feldstärken nebeneinandergestellt. Es zeigt sich, daß Intervallanomalie und Komponentenausfall zusammen auftraten, zur relativen Feldstärke aber keine Beziehung besteht. Auffallend ist dabei, daß zwar das zusätzliche Übergangsverbot bei der Gruppe des Mg genau das gleiche ist, wie bei den Ca-Gruppen, das gestörte Intervallverhältnis aber bei Mg das *d*-, bei Ca das *p*-Intervall betrifft. Die Zahl der Beispiele ist noch zu gering, um trotz der Gleichartigkeit des Befundes auf einen Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen zu schließen.

Tabelle 13. Die Verletzung der Intervallregel als Begleiterscheinung des Komponentenausfalls.

Beobachtung bei einem Feld von 39000 Gauß. $\Delta\nu_{min}$ bedeutet die kleinste in der Kombination auftretende Termdifferenz, $\Delta\nu_a$ die Aufspaltung des normalen Tripletts bei 39000 Gauß. $\Delta\nu_{min} : \Delta\nu_a$ mißt die relative Feldstärke.

Element	Termkombination	Intervallverhältnis $\Delta p_{21} : \Delta p_{10}$ 2:1	Intervallverhältnis $\Delta d_{32} : \Delta d_{21}$ 3:2	$\Delta\nu_{min}$	$\Delta\nu_a$	Relative Feldstärke	Tritt Komponentenausfall ein?
Cd	$p_i d_i$	normal	normal	$\Delta d_{21} = 12\,cm^{-1}$	1,8 cm^{-1}	schwach	nein
Zn	$p_i d_i$	„	„	$\Delta d_{21} = 3{,}75$	1,8 cm^{-1}	mittel	„
Mg	$p_i d$	„	anomal 0:0	$\Delta d = 0$	1,8 cm^{-1}	stark	ja
Ca 5262 Å.-E. ff (Tabelle 8)	$d_i p_i''$	anomal 5:2	normal	$\Delta p_{10} = 1{,}9$	1,8 cm^{-1}	„	„
Ca 6156 ff (Tabelle 12)	$d_i p_i$	anomal 3:1	„	$\Delta p_{10} = 7{,}2$	1,8 cm^{-1}	schwach	„
Ca 5583 Å.-E. ff	$d_i d_i'$	normal	„	$^1 d_{21} = 13{,}9$	1,8 cm^{-1}	„	nein

§ 4. Die partielle magnetische Verwandlung der ersten Triplett-Nebenserie des Mg (Tabelle 5) zeigt den Komponentenausfall besonders augenfällig. Es liegt nahe, nach der gleichen Erscheinung bei analogen Verwandlungstypen zu suchen. Ein Analogon hinsichtlich der partiellen Verwandlung stellen die Typen der ersten Nebenserie des Na bei den Dubletts dar; auch hier ist die Multiplizität des $\mathfrak{d}$-Terms nicht nachweisbar bzw. $\Delta\nu d_{23}$ sicher $< 0{,}2\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Tabelle 14):

Tabelle 14. Wellenlängen der „vereinfachten" ersten Dublettnebenserie des Na.

Termkombination	λ Å.-E. Intensitätssystem	ν cm^{-1}	Beobachtete Linienbreiten in cm^{-1}	$\Delta\nu$	$\Delta\nu$ der D-Linien in cm^{-1}
$2p_2 - 3\mathfrak{d}$	8194,831	12199,47	0,23	17,18	17,18
$2p_1 - 3\mathfrak{d}$	8183,300 *)	12216,65	0,18		
$2p_2 - 4\mathfrak{d}$	5688,248	17575,24	0,20	17,24	17,18
$2p_1 - 4\mathfrak{d}$	5682,675 *)	17592,48	0,20		

*) Wellenlänge angenommen nach A. Fowler, Report on Series 1922, S. 100. Messung der Linienabstände und -breiten nach Vakuumaufnahmen vom Verfasser.

Die Zeemantypen[1]) der Linien von Tabelle 14 einschließlich Intensitätsverlauf und Polarisationszustand sind in Fig. 3 nach Messung des Verfassers (Vakuumbogen zwischen reinen Na-Elektroden im Feld von 38782 Gauß) wiedergegeben.

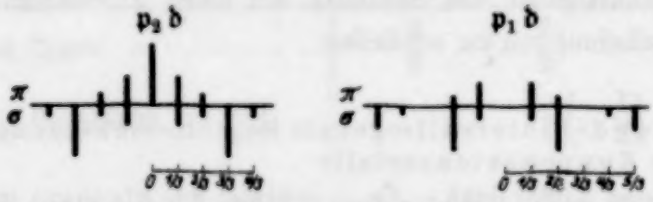


Fig. 3. Zeemantypen der „vereinfachten" I. Dublettnebenserie (Na).

[1]) Verfasser hat die Typen von Na 5688/82 schon früher angegeben (beobachtet als Verunreinigung in den Spektren der Erdalkalien) in der Form: $p_2\mathfrak{d} = \pm|(0)\ (1)\ 1\ 2\ 3|:3$; $p_1\mathfrak{d} = \pm|(1)\ 2|:3$ (Ann. d. Phys. **70**, 371 ff., 1923). Durch eine freundliche Mitteilung von S. Frisch, Petersburg, erhielt Verfasser nachträglich Kenntnis von dessen Veröffentlichung in den „Verh. d. Physikerkongr. in Nischni-Nowgorod" (Sept. 1922, gedruckt 1923, S. 49), worin Frisch dieselben Typen mit einigen weiteren schwächeren Komponenten angibt, nämlich: $p_2\mathfrak{d} = \pm|(0)\ (1)\ (2)\ 1\ 2\ 3\ 4|:3$; $p_1\mathfrak{d} = \pm|(1)\ (2)\ 2\ 5|:3$. Verfasser hat darauf seine Versuche mit stärkerer Lichtquelle wiederholt, dabei die von Frisch beobachteten weiteren Komponenten bestätigt gefunden und bei $p_1\mathfrak{d}$ noch mehrere Komponenten sowie auch den Typus des ultraroten Paares 8194/83, und zwar in Übereinstimmung mit dem Paar 5688/82 beobachtet; lediglich die schwächsten Komponenten des ultraroten Gliedes (nämlich $|1\ 2\ 4|:3$ von 8194 Å.-E. und $|1\ 4\ 5|:3$ von 8183 Å.-E.) sind wegen zu geringer Ultrarotempfindlichkeit auf den Platten nicht erschienen. Eine Vergrößerung des Plattenbildes der magnetischen Typen von 5688/82 findet sich in Back-Landé-Zeemaneffekt Tafel 2, Bild 31.

Die Messung[1]) liefert:

1. 5688,248 Å.-E. ($2\,\mathfrak{p}_2 - 4\,\mathfrak{d}$) Typ. beob.: $\pm(0)_{12}\ (0{,}325)_4\ (0{,}670)_1\ 0{,}3317_2\ 0{,}6634_1\ 1{,}327_2$;

2. 5682,675 Å.-E. ($2\,\mathfrak{p}_1 - 4\,\mathfrak{d}$) Typ. beob.: $\pm(0{,}336)_3\ (0{,}672)_2\ 0{,}332_1\ 0{,}665_8\ 1{,}323_{1/2}\ 1{,}660_2$;

3. 8194,831 Å.-E. ($2\,\mathfrak{p}_2 - 3\,\mathfrak{d}$) Typ. beob.: $\pm(0)_2\ (0{,}330)_{1/2}\ (0{,}660)_0\ 0{,}660_0\ 0{,}980_2$;

4. 8183,300 Å.-E. ($2\,\mathfrak{p}_1 - 3\,\mathfrak{d}$) Typ. beob.: $\pm(0{,}332)_1\ (0{,}664)_0\ 0{,}664_2$

Hieraus folgen die Typen:

$$\mathfrak{p}_2\mathfrak{d} = \pm|\,(0)_{12}\ (1)_4\ (2)_1\ 1_2\ 2_1\ 3_{10}\ 4_2\,|:3,$$
$$\mathfrak{p}_1\mathfrak{d} = \pm|\,(1)_3\ (2)_2\ 1_1\ 2_8\ 4_{1/2}\ 5_2\,|:3.$$

Das Termaufspaltungsschema der ungestörten $\mathfrak{p}_i$ und der durch starkes Feld normalisierten $\mathfrak{d}_i$-Terme ist in Tabelle 15 enthalten (Werte der $m\,.\,g$):

Tabelle 15. Termaufspaltungsschema der partiell verwandelten $\mathfrak{p}_i\mathfrak{d}$-Kombination.

$m =$	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$+\frac{5}{2}$
$\mathfrak{p}_2$		$-\frac{6}{3}$	$-\frac{2}{3}$	$+\frac{2}{3}$	$+\frac{6}{3}$	
$\mathfrak{p}_1$			$-\frac{1}{3}$	$+\frac{1}{3}$		
$\mathfrak{d}$ $\mathfrak{d}_3$ . . .	$-\frac{9}{3}$	$-\frac{3}{3}$	0	$+\frac{3}{3}$	$+\frac{6}{3}$	$+\frac{9}{3}$
$\mathfrak{d}$ $\mathfrak{d}_2$ . . .		$-\frac{6}{3}$	$-\frac{3}{3}$	0	$+\frac{3}{3}$	

Hieraus gehen die Typen hervor:

1. $\mathfrak{p}_2\mathfrak{d} = \pm|\,(0)\ (1)\ (2)\ [(3)]\ 1\ 2\ 3\ 4\ [5]\ [6]\,|:3$, worin die []-eingeklammerten Komponenten gegenüber der Beobachtung überzählig sind; nach dem beobachteten Intensitätsverlauf in Fig. 3 sind sie als schwach zu erwarten entsprechen also den mit $\times$ bezeichneten überzähligen theoretischen Komponenten der Mg-Typen in Fig. 2.

2. $\mathfrak{p}_1\mathfrak{d} = \pm|\,(1)\ (2)\ 1\ 2\ 4\ 5\,|:3$ in völliger Übereinstimmung mit der Beobachtung.

[1]) Die Linien 1 und 2 sind in I. und II., 3 und 4 in I. Gitterordnung gemessen. Die Indizes bedeuten relative Intensitäten nach Schätzung.

Das zusätzliche Übergangsverbot, welches für den mittleren Triplett-p-Term (p_1) des Mg besteht, fehlt also bei den Dubletts.

Verfasser durfte sich bei Ausführung der experimentellen Untersuchung im Physikalischen Institut der Universität Tübingen namhafter Unterstützungen von seiten der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und der Helmholtz-Gesellschaft erfreuen, wofür er auch an dieser Stelle seinen verbindlichsten Dank ausspricht. Ganz besonderen Dank schuldet Verfasser Herrn Präsident Paschen und Herrn Professor Gerlach für die Überlassung aller erforderlichen Arbeitsmittel.

Ein neues K_{β_1}-Dublett der Elemente Mn und Cr.

Von **N. Seljakow** und **A. Krasnikow** in Leningrad.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1925.)

Nach den Angaben Siegbahns und anderer Forscher besteht die K-Serie der chemischen Elemente im Falle eines einfach ionisierten Atoms aus dem Dublett K_α und den Linien K_{β_1} und K_{β_2}[1]). Auf Grund der von Sommerfeld bereits 1918 ausgesprochenen Überlegungen müßte man das Erscheinen eines K_{β_1}-Dubletts erwarten. Das Entstehen des K_{β_1}-Dubletts ist dem Übergange des Elektrons von den M_3- und M_4-Niveaus auf das K-Niveau (in der Bohrschen Bezeichnungsweise) zuzuschreiben; bedient man sich der in der Optik der sichtbaren Strahlen üblichen Bezeichnungen, so sind die entsprechenden Terme $3p_2$, $3p_1$ und $1s$. Bereits de Broglie[2]) hat an den Elementen W und Rh nachgewiesen, daß im Falle einer großen Dispersion die K_{β_1}-Linie in zwei Komponenten zerlegt werden kann.

1921 hat Hjalmar[3]) auf photometrischem Wege die Struktur der K_{β_1}-Linie der unterhalb Cu befindlichen Elemente entdeckt. 1922 haben M. Siegbahn und V. Dolejsek[4]) bei einer Untersuchung der Röntgenspektren der in demselben Gebiet befindlichen chemischen Elemente (von Cu bis S) versucht, dieses Dublett (dessen Linien den Namen K_{β_1} und $K_{\beta'}$ erhalten haben) zu trennen. Bei dieser Gelegenheit schreiben die genannten Verfasser: „Die $K_{\beta'}$-Linien von der K_{β_1}-Linie zu trennen, war wegen ihrer Breite bisher nicht möglich. Da sie auch jetzt als eine von K_{β_1} nicht trennbare Verbreiterung hervortreten, sind sie nicht mehr in der Mitte, wie früher, sondern an der Kante gemessen. Sie sind also analog dem von Coster in der L-Serie (bei $L\alpha_1$ und Lb_1) und von einem von uns in der K-Serie (auf der kürzeren Seite von K_{α_1}) gefundenen Emissionsband."

Im Zusammenhang mit einer Reihe von Arbeiten, welche die Existenz einer formellen Analogie zwischen den optischen und den Röntgen-

---

[1]) Die Verfasser dieser Arbeit bedienen sich der Siegbahnschen Bezeichnungsweise.

[2]) Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, S. 98, 1924.

[3]) Hjalmar, ZS. f. Phys. **7**, 341, 1921.

[4]) M. Siegbahn und Dolejsek, ebenda **10**, 166, 1922.

spektren festgestellt haben, hat gegenwärtig das hier besprochene Problem ein besonderes Interesse gewonnen. Auf Grund dieser Analogie kann man vermuten, daß das Verhältnis der Intensität der Linien in den Röntgendubletten mit demjenigen der D_2- und D_1-Linien der Alkalimetalle übereinstimmen (d. h. gleich 2 : 1 sein) muß. Für die Linien K_{α_2} und K_{α_1} der Elemente Fe, Cu und Zn wurde von Siegbahn und Zacek[1]) das Intensitätsverhältnis 50 : 100 erhalten. In seiner letzten Arbeit „Über die Intensität der Röntgenlinien“[2]) schreibt Sommerfeld: „Dagegen würden wir, wenn es einmal möglich sein wird, die Linien β_1 und β' getrennt zu messen, hier dasselbe Intensitätsverhältnis 2 : 1 erwarten wie bei K_{α_1} und K_{α_2}.“

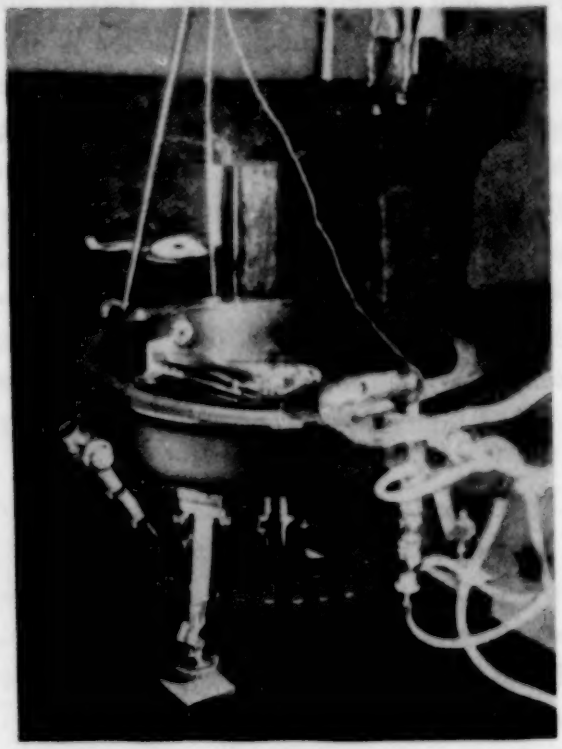


Fig. 1.

Zu demselben Schlusse gelangt auch Stoner[3]), dem die Verteilung der Elektronenzahl in den verschiedenen Energieniveaus als Ausgangspunkt dient.

Den Verfassern dieser Arbeit, die eins der besten Modelle des Siegbahnschen Vakuumspektrographen zur Verfügung hatten (verfertigt im Siegbahnschen Institut; Radius 18,33 cm, Fig. 1), ist es nun gelungen, für die Elemente Fe, Mn und Cr die Linien $K_{\beta'}$ und K_{β_1} voneinander zu trennen. Von den zehn Aufnahmen, die für Fe erhalten wurden, konnte man nur auf einer einzigen den Anfang der Trennung der Linien bemerken. Bei Mn ist der Effekt am deutlichsten sichtbar, wie man aus der beigegebenen photographischen Aufnahme (Fig. 2, Vergrößerung 5,5) ersehen kann. Bei Cr ist der Effekt schwach, aber die Trennung sichtbar. Bei Ti ist die Trennung von $K_{\beta'}$ und K_{β_1} bis jetzt nicht gelungen. Für den Erfolg der Messungen ist die richtige Stellung des Kristalls und eine gut gewählte Belichtungsdauer wesentlich.

---

[1]) Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, S. 97, 1924.
[2]) Sommerfeld, Ann. d. Phys. **76**, 287, 1925.
[3]) Stoner, Phil. Mag. **8**, 719, 1924.

Die Daten für die Messungen der Wellenlänge $\lambda_{\beta'}$ Mn sind $\mp$ zwei zweiseitigen Aufnahmen entnommen und in der Tabelle 1 wiedergegeben. Die erste Spalte enthält die Nummer der photographischen Platte, die

Tabelle 1. Mn.

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	4φ	a mm	$\Delta\varphi$	$\lambda_{\beta'}$	$\lambda_{\beta'}$ Seljakow und Krasnikow	$\lambda_{\beta'}$ Siegbahn und Dolejsek
1	73° 40′	0,458	2′ 9″	1910,27	1910,24 X.-E.	1910,5 X.-E.
2	73° 40′	0,457	2′ 11″	1910,21		

zweite den Drehungswinkel 4φ zwischen den beiden beim Photographieren angenommenen Lagen, die dritte den im Zeissschen Komparator gemessenen Abstand a zwischen den Linien, die vierte die berechnete

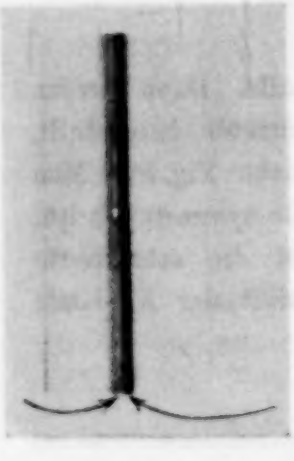


Fig. 2.

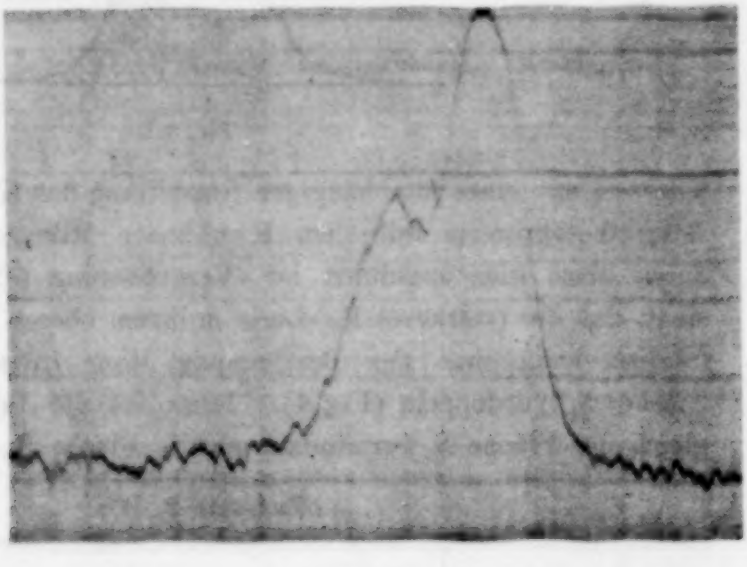


Fig. 3.

Korrektion für den Winkel φ, die fünfte den Wert von $\lambda_{\beta'}$, die sechste den Mittelwert von $\lambda_{\beta'}$ für Mn und die siebente den Wert der Wellenlänge nach Siegbahn und Dolejsek[1]).

Die in der zweiten Tabelle für Cr angeführten Daten sind zwei einseitigen photographischen Aufnahmen entnommen. Für λ_{β_1} wurde der von Siegbahn[2]) angegebene Wert, nämlich 2085,45 X.-E., angenommen.

Die von uns angegebenen Werte der Wellenlängen der $K_{\beta'}$-Linien für Mn und Cr weichen bedeutend von den entsprechenden Daten von

[1]) Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, S. 102, 1924.
[2]) Ebenda, S. 101.

Siegbahn und Dolejsek ab. Der Grund dafür liegt in den Messungen selbst. Bei unseren Messungen des Abstandes zwischen den Linien wurde nämlich die Einstellung auf die Mitte der $K_{\beta'}$-Linie gemacht, während die Messungen von Siegbahn und Dolejsek sich nach den Angaben dieser Verfasser auf die Kante der Linie beziehen.

Zur Bestimmung der relativen Intensitäten der Linien K_{β_1} und $K_{\beta'}$ wurden vier Aufnahmen der untersuchten Dublette für Mn erhalten,

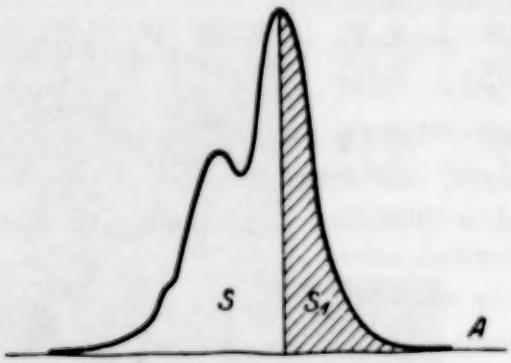


Fig. 4.

jedesmal mit einer unabhängigen Einstellung des Kristalls. Dann wurden Mikrophotogramme mit dem Kochschen Mikrophotometer hergestellt, deren eines hier angeführt ist (Vergrößerung 50, siehe Fig. 3). Man sieht, daß die (stärkere) K_{β_1}-Linie in ihrem oberen Teile symmetrisch ist; folglich kann man zur Bestimmung ihrer Intensität die schraffierte Fläche S_1 verdoppeln (Fig. 4). Dann ist die Intensität der $K_{\beta'}$-Linie gleich der Fläche S, vermindert um die Fläche S_1.

Tabelle 2. Cr.

Nr.	a mm	$\lambda_{\beta'}$	$\lambda_{\beta'}$ Seljakow u. Krasnikow	$\lambda_{\beta'}$ Siegbahn u. Dolejsek
1	0,295	2085,00	2085,01 X.-E.	2085,7 X.-E.
2	0,294	2085,02		

Tabelle 3.

K_{β_1}	$K_{\beta'}$	K_{β_1}	$K_{\beta'}$
100	53	100	44
	49		54
	53		44
	51		45

Mittel: 49,1.

Die Tabelle 3 enthält die relativen Intensitäten der Linien K_{β_1} und $K_{\beta'}$ für Mn [die Intensität der K_{β_1}-Linie ist gleich 100 gesetzt[1])].

Für andere Elemente ergibt das Mikrophotometer keine scharfe Auflösung der Linien des K_{β_1}-Dubletts; deshalb sind auch keine Messungen der Intensität vorgenommen worden.

Resultate.

1. Es ist gelungen, die $K_{\beta'}$- und K_{β_1}-Linien der Elemente Mn und Cr zu trennen.

2. Es sind neue Werte der Wellenlängen der $K_{\beta'}$-Linien von Mn und Cr gegeben.

3. Das Intensitätsverhältnis im neuen Dublett für Mn ist gleich 2 : 1.

Die Untersuchung wurde mit $CaCO_3$-Kristallen unter Berücksichtigung der Temperaturkorrektion ausgeführt.

---

[1]) Zur Konstruktion jeder Kurve dienten zwei unabhängige Messungen.

Der Thermioneneffekt vom Standpunkte der Phasenregel.

Von N. v. Raschevsky in Pittsburgh, Pa.

(Eingegangen am 16. Juni 1925.)

Die Emission von Elektronen durch glühende Körper kann, streng genommen, nicht als einfaches Verdampfen von Elektronen angesehen werden. Vielmehr muß dabei die Rolle der positiven Ionen, deren Emission sowie das eigentliche Verdampfen der neutralen Molekeln berücksichtigt werden. Dies geschieht in der vorliegenden Abhandlung in folgender Weise: Das zu untersuchende System betrachten wir als bestehend aus zwei Komponenten, Elektronen und positiven Ionen, in zwei Phasen, fester und gasförmiger. Das Gleichgewicht wird durch das Aufsuchen des Extremums des thermodynamischen Potentials gefunden. Es bedarf dabei einer besonderen Hypothese über das thermodynamische Potential des festen Körpers. Als Resultat wird ein Zusammenhang zwischen den Kurven der Elektronenemission und des Dampfdruckes des betrachteten Körpers als Funktion der Temperatur angegeben.

In letzter Zeit sind mehrere Abhandlungen veröffentlicht worden, welche den Thermioneneffekt als eine Verdampfung von Elektronen auffassen[1]). Verfasser hat gelegentlich[2]) darauf hingewiesen, daß die dabei gemachte Vernachlässigung der Rolle der positiven Ionen prinzipiell unzulässig ist. Praktisch müßte sich solch eine Vernachlässigung im folgenden besonders äußern:

Der thermionische Sättigungsstrom ist, wie bekannt, mit dem Dampfdruck der äußeren Elektronen durch folgende Gleichung verbunden:

$$i = ep/\sqrt{2\pi mkT}, \tag{1}$$

dabei bedeutet e die Elektronenladung, p den Elektronendampfdruck, m die Masse des Elektrons, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur.

Nun ist aber p unter anderem durch die „chemische" Konstante der Elektronen, betrachtet als eine unabhängige, besondere Substanz, bestimmt. Eine einfache Betrachtung zeigt daher, daß in der Richardsonschen Formel, welche allgemein wie folgt geschrieben werden kann:

$$i = AT^c e^{-b/T}, \tag{2}$$

die Konstante A eine ganz bestimmte Funktion der chemischen Konstante des Elektrons sein muß. Da aber letztere nur von e, m, k und dem Planckschen Wirkungsquantum h abhängt, so folgt, daß A eine

[1]) S. Dushman, Phys. Rev. **21**, 623, 1923. S. Roy, Phil. Mag. **47**, 561, 1924. Auch N. v. Raschevsky, ZS. f. Phys. **32**, 747, 1925.

[2]) l. c., S. 752.

universelle Konstante sein muß, welcher Standpunkt besonders von S. Dushman verfochten wird. Berücksichtigt man aber auch die Rolle der positiven Ionen, so wird sich ergeben, daß A auch von der chemischen Konstante des entsprechenden Elektronen emittierenden Stoffes abhängt, also keineswegs streng universell sein kann.

Auch für den Ausdruck für i erhält man eine etwas von (2) abweichende Formel, was auch a priori zu erwarten ist. Denn die Behandlung des Thermioneneffektes als einfache Verdampfung der Elektronen wäre analog zu dem, daß wir das Verdampfen des Wassers aus einer Alkohollösung dem Verdampfen von reinem Wasser ganz äquivalent setzen würden.

In der folgenden Untersuchung werden wir das Problem möglichst allgemein behandeln. Wir erhalten derart zugleich einen Zusammenhang zwischen dem Thermioneneffekt, der Emission von positiven Ionen und der einfachen Verdampfung.

Der Einfachheit halber betrachten wir hier eine einatomige Substanz mit einatomigem Dampf, dessen Molekül durch Ionisation nur ein Elektron verlieren kann. Dies hat keinen prinzipiellen Einfluß auf unsere Resultate.

Eine einfache Betrachtung zeigt nun, daß allgemein der Thermioneneffekt nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom äußeren Druck abhängen muß. Wir haben nämlich ein System, welches aus zwei Phasen besteht: einer festen und einer gasförmigen. Was die Zahl der Komponenten anbetrifft, so sind deren auch zwei vorhanden: nämlich die positiven Ionen der Substanz und die Elektronen. Diese sind wirklich die zwei unabhängigen Variablen; denn die Zahl der einen, in einer Phase, ist nicht durch die Zahl der anderen mitbestimmt. Allgemein kann sogar im ganzen System eine dieser Komponenten im Überschuß vorhanden sein. Wir haben es also mit einem divarianten System zu tun, dessen Gleichgewicht von der Temperatur sowie vom äußeren Druck abhängt [1]).

Den Gleichgewichtszustand bestimmen wir, indem wir das Extremum des thermodynamischen Potentials aufsuchen.

---

[1]) Um Mißverständnisse zu vermeiden, sei hervorgehoben, daß hier natürlich nicht vom Druck der etwa vorhandenen Gasreste die Rede sein kann. Hier, wie üblich, ist der Idealfall einer absoluten Entgasung betrachtet. Als „Druck" kommt hier derjenige der Elektronen und des Dampfes in Betracht; dieser Druckeinfluß äußert sich teilweise in dem Einfluß der von den Elektronen hervorgerufenen Raumladung auf den Thermioneneffekt.

Es sei n_1 die Zahl der Grammoleküle der Elektronen, n_2 die Anzahl der Grammoleküle der positiven Ionen und n_3 die gesamte Anzahl der Grammoleküle der neutralen Moleküle in der gasförmigen Phase. n_4 und n_5 seien die Anzahl der Grammoleküle der Elektronen bzw. Ionen in der festen Phase.

Dann ist das thermodynamische Potential P_1 der gasförmigen Phase gleich

$$P_1 = \sum_{i=1}^{i=3} n_i (\varphi_i - R \lg c_i), \tag{3}$$

wobei

$$\varphi_i = (5/2) R \lg T - (b_i/T) - R \lg p + a_i \tag{4}$$

und

$$c_i = n_i/(n_1 + n_2 + n_3). \tag{5}$$

Dabei ist R die auf das Grammolekül bezogene Gaskonstante, a_i die chemische Konstante der betreffenden Molekülsorte (Elektron, Ion, neutrales Molekül), p der äußere Gesamtdruck und b_i sind die entsprechenden Konstanten in dem Ausdruck für die Energie

$$U_i = n_i (3/2) R T + b_i. \tag{6}$$

Es handelt sich nun darum, den Ausdruck für das thermodynamische Potential der festen Phase zu finden. Es gibt dazu eigentlich fast gar keine Anhaltspunkte, und wir führen deshalb die folgende Hypothese ein. Indem wir uns auf leitende Substanzen beschränken, betrachten wir letztere als eine feste Lösung von Elektronen im positiven Ionengitter. Dies scheint dadurch erlaubt zu sein, daß, unabhängig von den besonderen Vorstellungen über Elektronen in Metallen, wir diesen eine gewisse Beweglichkeit zuschreiben müssen und eine durchschnittlich gleichmäßige räumliche Verteilung derselben annehmen können. Dann können wir aber auch das thermodynamische Potential P_2 der festen Phase durch n_4 und n_5 ausdrücken. Es ist[1])

$$P_2 = \int_0^T (C_p/T)\, dT - R \sum_{i=4}^{i=5} n_i \lg c_i - W/T, \tag{7}$$

wobei

$$c_i = n_i/(n_4 + n_5) \tag{8}$$

ist. W ist die gesamte Energie und $C_p = dW/dT$.

Mit gewisser Annäherung kann man die Energie W als aus zwei Teilen bestehend annehmen: der Energie der Elektronen und der Energie der positiven Ionen. Man kann dann schreiben:

$$W = f_4(p, T)\, n_4 + f_5(p, T)\, n_5, \tag{9}$$

[1]) M. Planck, Thermodynamik. 5. Auflage, S. 281.

wo f_4 und f_5 Funktionen von p und T, nicht aber von n_4 und n_5 sind. Dann kann man (7) so umschreiben:

$$P_2 = \sum_{i=4}^{i=5} n_i (\varphi_i - R \lg c_i), \tag{10}$$

wobei gesetzt ist:

$$\varphi_i = \int_0^T (1/T)(df_i/dT)\,dT - f_i/T (i = 4, 5). \tag{11}$$

Der Ausdruck für das gesamte thermodynamische Potential des Systems lautet also:

$$\left.\begin{aligned} P = &\sum_{i=1}^{i=3} n_i [\varphi_i - R \lg (n_i)/(n_1 + n_2 + n_3)] \\ &+ \sum_{i=4}^{i=5} n_i [\varphi_i - R \lg (n_i)/(n_4 + n_5)]. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Setzen wir $\delta P = 0$ und beachten, daß

$$\sum_{i=1}^{i=5} \delta \varphi_i = 0 \quad \text{und} \quad \sum_{i=1}^{i=3} n_i \delta \lg c_i = \sum_{i=4}^{i=5} n_i \delta \lg c_i = 0,$$

so erhalten wir

$$(\varphi_i - R \lg c_i)\,\delta n_i = 0. \tag{13}$$

Führen wir in bekannter Weise die ganzen Zahlen ein:

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \ldots = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \ldots, \tag{14}$$

so erhalten wir

$$\nu_i \lg c_i = \Big(\sum_{i=1}^{i=5} \nu_i \varphi_i\Big)/R = \lg K. \tag{15}$$

Für ν_i haben wir folgendes Schema:

−1	−1	+1	0	0
0	0	+1	−1	−1
−1	−1	0	+1	+1
+1	0	0	−1	0
0	+1	0	0	−1
+1	0	−1	0	+1
0	+1	−1	+1	0

Es bestehen vier Relationen zwischen den sieben Kombinationen. Z. B. erhält man die erste durch Addition der zweiten und dritten usw. Es gibt also nur drei unabhängige Gleichungen für c_i, welche durch die Tabelle geliefert werden. Wegen (8) und (5) gibt es also drei Gleichungen für die fünf n_i. Noch zwei Gleichungen werden durch

$$\left.\begin{aligned} n_1 + n_3 + n_4 &= M \\ n_2 + n_3 + n_5 &= N \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

und

geliefert. (16) setzt die Gesamtzahl der Elektronen (M) und Ionen (N) fest. Wir wählen die vierte, fünfte und sechste Kombination für ν_i. Sodann erhalten wir:

$$c_1/c_4 = K_1; \quad c_2/c_5 = K_2; \quad c_1 c_5/c_3 = K_3. \tag{17}$$

Durch Benutzung von (4) erhalten wir:

$$K_1 = A_1 T^{5/2} p\, e^{(-B_1/T)-\varphi_4/R}; \quad \lg A_1 = a_1/R; \quad B_1 = b_1/R; \tag{18}$$

$$K_2 = A_2 T^{5/2} p\, e^{(B_2/T)-\varphi_5/R}; \quad \lg A_2 = a_2/R; \quad B_2 = b_2/R; \tag{19}$$

$$K_3 = A_3 e^{(-B_3/R)+\varphi_5/R}; \quad \lg A_3 = (a_1 - a_3)/R; \quad B_3 = (b_2 - b_3)/R. \tag{20}$$

Ohne die Allgemeinheit unserer Betrachtungen einzuschränken, können wir $M = N$ setzen, d. h. das System im ganzen elektrisch ungeladen annehmen.

Durch Benutzung von (5), (8) und (16) erhält man dann:

$$n_1 (n_4 + n_5)/(n_1 + n_2 + n_3) n_4 = K_1; \tag{21}$$

$$n_2 (n_4 + n_5)/(n_1 + n_2 + n_3) n_5 = K_2; \tag{22}$$

$$n_1 n_5/n_3 (n_4 + n_5) = K_3; \tag{23}$$

$$n_1 + n_3 + n_5 = N; \tag{24}$$

$$n_2 + n_3 + n_5 = N. \tag{25}$$

Aus (23) folgt

$$n_1 = n_3 (n_4 + n_5) K_3/n_5. \tag{26}$$

Beachtet man, daß die durchschnittliche Zahl der Elektronen oder Ionen im ganzen System pro Kubikzentimeter etwa 10^{23} beträgt, während die durchschnittliche Zahl pro Kubikzentimeter der verdampften Elektronen bzw. Ionen etwa 10^{12} ist, so sieht man leicht ein, daß n_4 und n_5 mit sehr großer Annäherung einander gleich sind, und sie sind auch mit derselben Annäherung von der Temperatur unabhängig. Wir können also schreiben

$$(n_4 + n_5)/n_5 = 2 \tag{27}$$

und erhalten aus (26)

$$n_1 = 2 K_3 n_3, \tag{28}$$

welche Gleichung die Anzahl der emittierten Elektronen mit der Anzahl der verdampften neutralen Moleküle verknüpft.

Was wir aber durch die Dampfdruckmessungen bestimmen, ist nicht die Zahl der neutralen Moleküle, sondern diese Zahl zusammen mit der Anzahl der positiven Ionen im Dampf. Denn letztere verhalten sich wegen der praktisch gleichen Masse dynamisch wie neutrale Moleküle.

Um dies zu berücksichtigen, gehen wir folgendermaßen vor. Wir setzen (27) in (22) ein und ersetzen dort auch n_3 durch seinen Ausdruck (28). Wir erhalten dann:

$$n_2 = \frac{\frac{1}{2}K_2 + K_2/4K_3}{1 - \frac{1}{2}K_2} n_1. \tag{29}$$

Aus (28) und (29) finden wir nun

$$n_1 + n_2 + n_3 = n_1 \frac{2K_3 + 1}{K_3(2 - K_2)},$$

woraus folgt:

$$n_1 = (n_2 + n_3) \frac{2K_3 - K_2K_3}{K_2K_3 + 1}. \tag{30}$$

K_2 und K_3 hängen von φ_4 und φ_5 ab, welche ihrerseits wegen (11) mit der spezifischen Wärme der Ionen und Elektronen im festen Zustande verknüpft sind. Vernachlässigt man den Anteil der spezifischen Wärme der Elektronen, so haben wir eine Gleichung zur Bestimmung von φ_5 aus dem Thermioneneffekt und dem Dampfdruck. Man könnte auch versuchen, φ_4 zu bestimmen, indem man für φ_5 den sich aus der Debye-Born-v. Karmanschen Theorie der spezifischen Wärmen ergebenden Ausdruck einsetzt.

Der aus (21) bis (26) zu erhaltende Ausdruck für n_1 ist offenbar eine Funktion nicht nur von a_1 und b_1, sondern auch von a_2, a_3, b_2 und b_3. Näherungsweise können wir ihn folgendermaßen erhalten.

Ist p' der Dampfdruck und p der Druck der äußeren Elektronen, so ist

$$pV = n_1RT \quad \text{und} \quad p'V = (n_2 + n_3)RT, \tag{31}$$

wo V das Gesamtvolumen bedeutet.

Setzt man dies in (30) ein und beachtet, daß

$$p' = e^{a_3/RT}T^{5/2}e^{-b_3/RT} \tag{32}$$

ist, so erhält man unter Benutzung von (18), (19) und (20)

$$p = \frac{2 - K_2}{K_2K_3 - 1} e^{\vartheta_5/R}T^{5/2}e^{-b_1/RT}. \tag{33}$$

Also wegen (1)

$$i = A \frac{2 - K_2}{K_2K_3 - 1} e^{\vartheta_5/R}T^2e^{-b_1/RT}, \tag{34}$$

wo A eine universelle Konstante ist. Setzt man den Faktor

$$\frac{2 - K_2}{K_2K_3 - 1} e^{\vartheta_5/R} \text{ gleich Eins,}$$

so erhält man eine Formel vom Dushmanschen Typus mit einer materiellen und einer universellen Konstante. Streng genommen kann aber in der allgemeinen Richardsonschen Formel (2) A nicht eine universelle Konstante sein.

Zusammenfassung. Durch Einführung einer Hypothese über das thermodynamische Potential eines Leiters in seiner Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration ist weiter rein thermodynamisch ein Ausdruck für den Thermionenstrom abgeleitet worden, welcher die Richardsonsche Formel als Spezialfall enthält, und aus welchem folgt, daß die Konstante A der letzteren nicht streng universell sein kann.

Es ist auch eine Beziehung zwischen Elektronenemission, Dampfdruck und spezifischer Wärme eines Körpers abgeleitet worden.

East Pittsburgh, Pa. Research Department, Westinghouse Electric & Manufacturing Co. April 1925.

Zwei Beiträge zur Bose-Einsteinschen Statistik.

Von **Adolf Smekal** in Wien.

(Eingegangen am 3. Juli 1925.)

1. Die Bose-Einsteinsche Statistik wird dargestellt als einfachster Spezialfall einer statistischen Methodik, welche bei voller Wahrung der klassisch-thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten eine Berücksichtigung der wesentlichsten zwischenmolekularen Wechselwirkungen anstrebt, ohne von irgendwelchen Agglomerationshypothesen Gebrauch zu machen. 2. Auf Grund der klassisch-korrespondenzmäßigen Strahlungseigenschaften materieller Systeme wird ein Beweis für die Alleingeltung der Bohrschen Frequenzbedingung gegeben, welcher als Stütze für die von Bose mittels der „orthodoxen" Lichtquantentheorie vorgenommene Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes angesehen werden kann.

Die neuartige, von Bose[1]) erdachte und von Einstein[2]) auf die Quantentheorie des idealen Punktmolekülgases angewendete statistische Methodik ist vor allem dadurch gekennzeichnet, daß sie die sonst übliche Annahme einer gegenseitigen statistischen Unabhängigkeit der Teilsysteme des vorgegebenen statistischen Gesamtsystems partiell aufhebt[3]). Die nachfolgenden beiden Bemerkungen beabsichtigen zur Klärung dieses prinzipiell bedeutungsvollen Versuches von zwei ganz verschiedenen Seiten aus beizutragen. Die dem ersten Beitrag zugrundeliegenden Argumente sind meistenteils bekannt und finden sich bis auf einige mir allerdings besonders fundamental erscheinende Punkte in den erwähnten Ausführungen von Einstein verstreut; der zweite Beitrag stellt gewissermaßen eine Ergänzung dar zu den bekannten Einsteinschen Betrachtungen über das Strahlungsgleichgewicht.

1. Die Betrachtungen der klassischen statistischen Mechanik und der bisherigen Quantenstatistik beruhen auf der unerläßlichen Voraussetzung, daß die Moleküle bis auf die vernachlässigbar kurzen Zusammenstoßdauern als voneinander völlig unabhängig angesehen werden können. Diese vielfach unberücksichtigt bleibende[4]) Annahme kann für „ge-

[1]) S. N. Bose, ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924.

[2]) A. Einstein, Berl. Ber. 1924, S. 261; 1925, S. 3, 18.

[3]) Siehe A. Einstein, l. c., oder M. Planck, Berl. Ber. 1925, S. 49, § 7.

[4]) Durch die Berücksichtigung des approximativen Charakters dieser Annahme wird meines Erachtens die von Bohr, Kramers und Slater diskutierte strahlungstheoretische Auffassung der Quantenvorgänge unhaltbar, soweit sie auf eine exakte Unabhängigkeit voneinander entfernter Moleküle hinsichtlich der Strahlungsvorgänge gegründet erscheint. Der gleiche Umstand erlaubt ferner zu zeigen, daß die von N. Bohr, ZS. f. Phys. **13**, 117, 1923, 2. Kap., § 1, gegen die Formulierung der bekannten Einsteinschen Wahrscheinlichkeitsansätze für Quantenübergänge geäußerten Bedenken innerhalb des Geltungsbereiches der Statistik gegenstandslos werden müssen.

wöhnliche" Zustandsbedingungen durch die praktischen Erfolge der bisherigen Statistik als hinreichend gerechtfertigt gelten und innerhalb ihrer klassischen Form auch mit beliebig weitgehender Annäherung realisiert werden. Wie der Hinweis auf den quantenhaften Charakter der Festkörpereigenschwingungen nach der Debye-Born-Kármánschen Theorie bereits qualitativ dartut, wird eine derartige Realisierung nach der Quantentheorie hingegen voraussichtlich auch im Gaszustand prinzipiell unmöglich sein [1]). Völlig zweifelsfrei erscheint dieser Umstand jedenfalls beim absolutem Nullpunkt, wo das Nernstsche Wärmetheorem zu der Folgerung nötigt, daß jeder Molekularzustand hier nur auf eine einzige Art verwirklicht werden kann, was zwischenmolekulare Wechselwirkungen von nichtverschwindendem Betrage voraussetzt. Damit ist aber auch die Existenz eines nach unten hin durch den absoluten Nullpunkt begrenzten Zustandsgebietes gesichert, in welchem die Annahme einer statistischen Unabhängigkeit der Gasmoleküle ebenfalls noch weitgehendst unzulässig sein wird.

Für die Stellungnahme der bisherigen Statistik zu diesen Verhältnissen ist es nun von entscheidender Bedeutung, ob man annehmen will, daß das zuletzt genannte Zustandsgebiet mit jenem, besonders von Planck in seiner „Wärmestrahlung" mehrfach gekennzeichneten anderen Gebiete zusammenfällt [2]), innerhalb dessen alle Betrachtungen der bisherigen Statistik wegen des „Festfrierens" der überwiegenden Anzahl aller vorhandenen Freiheitsgrade von selbst ihre Bedeutung verlieren. Wenn dies bejaht werden kann, so hat man offenbar das Recht, im Sinne des Nernstschen Wärmetheorems mit Planck innerhalb dieses Zustandsgebietes auf das Verschwinden aller von der bisherigen Statistik formal gelieferten endlichen Nullpunktsentropie-Ausdrücke [3]) zu schließen. Damit erscheint mir klargestellt, daß den Anwendungen der bisherigen Statistik stillschweigend die Annahme einer näherungsweisen Übereinstimmung der beiden genannten Zustandsgebiete zugrunde gelegt worden ist — eine Annahme, welche im Rahmen der gegenwärtigen experimentellen Erfahrungen offenbar ebenso unbegründet erscheint, wie ihr Gegenteil.

---

[1]) Vgl. etwa A. Smekal, Monatsheft f. Math. u. Phys. **32**, 245, 1922, § 3, ferner Wien. Anz. 1922, S. 79; ZS. f. Phys. **11**, 294, 1922, § 6.

[2]) Oder vielleicht sogar bloß in ihm enthalten ist.

[3]) Man vgl. hierzu die Bemerkungen von E. Schrödinger, Phys. ZS. **25**, 41, 1924, zur formalen Nullpunktsentropie der chemisch einheitlichen Festkörper, sowie die Plancksche Theorie der Mischkristalle, oder Nr. 27 meines eben erscheinenden Enzyklopädieartikels V, 26: Allgemeine Grundlagen der Quantenstatistik und Quantentheorie.

Wenn man nun dieses Gegenteil voraussetzt, also annimmt, daß die zwischenmolekularen Wechselwirkungen noch vor Beginn des prinzipiellen Versagens der bisherigen Statistik merklich zu werden beginnen, so entsteht die Aufgabe, die so bedingten Abweichungen ebenfalls einer statistischen Behandlung zugänglich zu machen. Jede Bevorzugung dreidimensional-räumlicher Koppelungen von Molekülen würde praktisch auf Komplexbildung und damit auf chemische Veränderungen hinauslaufen, so daß dieser Ausweg wiederum einen der bisherigen Statistik zugänglichen Fall ergeben würde und daher für das Folgende ausgeschlossen werden kann. Da eine statistische Behandlung das Vorhandensein näherungsweise statistisch voneinander unabhängiger Teilsysteme aber notwendig zur Voraussetzung hat, so werden hierzu andersartige Zusammenfassungen von Molekülen unerläßlich. Eine nähere Prüfung ergibt, daß keineswegs jede diesbezügliche Annahme mit dem 2. Hauptsatz verträglich ist, so daß diese und noch weitere Zusatzforderungen notwendig sind, um thermodynamisch brauchbare Ansätze zu liefern. Wie sich zeigt, ist es für die Gültigkeit des 2. Hauptsatzes hinreichend, phasenräumlich-invariante Koppelungen zwischen den Molekülen vorauszusetzen, welche überdies den folgenden Bedingungen genügen:

a) Die Einführung semipermeabler Wände für Moleküle verschiedener Quantenzustände und Translationsgeschwindigkeitsbereiche bleibt auch in der neuen Statistik zulässig.

b) Die Gewichtsfunktionen der neuen Statistik sind ebenso wie jene der alten parameterinvariant (adiabatisch invariant).

Aus a) kann deduziert werden, daß nur Moleküle der gleichen Translationsgeschwindigkeitsbereiche mit übereinstimmenden Quantenzuständen in statistische Abhängigkeit voneinander gesetzt werden dürfen. Diese Konsequenz erscheint plausibel, wenn man zugeben will, daß alle derartigen Moleküle gewissermaßen aufeinander „abgestimmt" und daher resonanzfähig sind [1]), ferner, daß die auf derartigen Resonanzzuständen beruhenden Wechselwirkungen von überwiegenderem Einfluß sind, als jene zwischen Molekülen mit verschiedenen Bewegungs- und Quantenzuständen. Die Forderung a) garantiert damit vor allem die Brauchbarkeit der in der gewöhnlichen Quantenstatistik üblichen Zelleneinteilung

[1]) Daß dieser Schluß auch merklich übereinstimmende Orientierung im dreidimensionalen Raume (sowohl für den Linearimpuls-, als auch für den Drehimpulsvektor) voraussetzt, ist von besonderem Interesse für Boses lichtquantentheoretische Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes.

der Molekülphasenräume. Sie schließt jedoch den von der klassischen Statistik gemachten Ansatz beliebig klein zu wählender Zellenvolumina aus, sofern bei endlicher Gesamtmolekülanzahl für die gleichzeitige Anwesenheit von zwei oder mehr statistisch voneinander abhängigen Molekülen in jeder beliebigen Zelle, endliche a priori-Häufigkeiten sinnvoll sein sollen [1]). Als Elementarereignis der neuen Statistik erscheint jetzt der gleichzeitige Aufenthalt der Phasenpunkte von etwa $N_k^{(i)}$-Molekülen in der i-ten Phasenraumzelle, welche sich z. B. auf p verschiedene Gruppen von $N_{k,j}^{(i)}$ $(j = 1, 2, \ldots p)$ statistisch voneinander abhängige Moleküle verteilen mögen. Läßt man die nach Forderung b) adiabatisch invariante Gewichtsfunktion für die j-te Molekülgruppe außer von der Natur der Moleküle auch noch von

$$N_k^{(i)} = \sum_{j=1}^{p} N_{k,j}^{(i)}$$

nnd von $N_{k,j}^{(i)}$ abhängen, so kann man dadurch beliebige invariante Abhängigkeiten der $N_{k,j}^{(i)}$-Moleküle dieser Gruppe voneinander zur Darstellung bringen.

Die Bose-Einsteinsche Statistik ergibt sich aus dem Vorangehenden, wenn man die plausible, aber keineswegs notwendige Spezialisierung $p = 1$ vornimmt und überdies eine konstante [2]) Gewichtsfunktion bevorzugt. Die Wahl $p = 1$ hat zur Folge, daß man für den Nullpunktszustand im Gegensatz zur bisherigen Statistik formal stets nur eine einzige Realisierungsmöglichkeit erhält, da sich dann alle Moleküle in der ersten Phasenraumzelle vereinigt finden. Das Boltzmannsche Prinzip ergibt darauf formal, daß die Entropie jedes beliebigen statistischen Gebildes beim absoluten Nullpunkt verschwinden muß, wie es der Nernstsche Wärmesatz verlangt. Dieser Vorzug der neuen statistischen Methodik ist allerdings ein recht fragwürdiger. Denn für die neue Statistik muß — ebenso wie für die alte und für jede künftige — wiederum ein den absoluten Nullpunkt enthaltendes Zustandsgebiet existieren, in welchem ihre Betrachtungen sinnlos werden. Bezüglich dieses Gebietes wird ferner ebenso wie oben (S. 614) für das zu

---

[1]) Man entnimmt daraus unmittelbar, daß diese und die speziellere Bose-Einsteinsche Statistik für den Grenzübergang $\lim h \to 0$ mit Notwendigkeit in die klassische Statistik einmünden muß.

[2]) Mit Rücksicht auf die experimentell bestätigten Ergebnisse der bisherigen Statistik muß es allerdings als fraglich, ja direkt als unwahrscheinlich angesehen werden, daß man mit diesen Spezialisierungen in allen Fällen das Auslangen findet, ohne mit der Erfahrung in Widerspruch zu geraten.

ihm analoge der bisherigen Statistik die Frage zu stellen sein, ob es dasjenige andere Zustandsgebiet enthält oder von ihm umschlossen wird, innerhalb dessen die noch vorausgesetzte statistische Unabhängigkeit der in verschiedenen Phasenraumzellen befindlichen Moleküle unzulässig wird. Wenn das letztere Gebiet größer ist als das erstere, so versagt die neue Statistik darin aus ganz ähnlichen Gründen, wie dies oben von der alten vorausgesetzt worden ist, um die eventuelle Notwendigkeit der neuen zu begründen.

Als Ergebnis vorstehender Betrachtungen glaube ich demnach zusammenfassen zu dürfen, daß die Bose-Einsteinsche Statistik als einfachster Spezialfall einer statistischen Methodik angesehen werden kann, die bei voller Wahrung der klassisch-thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten eine Berücksichtigung der wesentlichsten zwischenmolekularen Wechselwirkungen anstrebt, ohne von irgendwelchen Agglomerationshypothesen Gebrauch zu machen. Der Geltungsbereich der neuen Statistik unterliegt prinzipiell und physikalisch ganz ähnlichen Begrenzungen wie jener der bisherigen Statistik [1]).

2. Als wesentliche Stütze zugunsten einer Bevorzugung gerade der speziellen Boseschen Form der neuen statistischen Methodik wird von Einstein ins Treffen geführt, daß Bose durch jene Form eine rein lichtquantentheoretische Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes zu geben vermocht hat. Wenn es nun auch sein kann, daß die Anwendung dieser speziellen Form auf den speziellen Fall der Lichtquantenstrahlung in der Natur dieses Falles begründet ist und keine Verbindlichkeit hinsichtlich der übrigen Anwendungsmöglichkeiten enthält [2]), so ist es doch von hohem Interesse, klarzustellen, inwieweit eine „orthodoxe" Lichtquantentheorie von den Strahlungseigenschaften der Materie aus beurteilt, brauchbar oder wünschenswert erscheinen kann. Die Unterscheidung

---

[1]) Damit ist zugleich auch festgestellt, daß die neue Statistik im oben näher umschriebenen Bedarfsfalle auf alle denkbaren statistischen Gebilde anwendbar ist und daher keinerlei Elemente enthält, welche ihre Brauchbarkeit etwa auf die von Bose und Einstein behandelten Spezialfälle beschränkt. Insbesondere scheint mir aber aus den obigen Betrachtungen auch hervorzugehen, daß die Behandlung dieser Spezialfälle, vor allem die der Gasentartung durch Einstein nicht als „von willkürlichen Ansätzen frei" angesehen werden kann, was für den Vergleich der Einsteinschen Theorie mit jener von M. Planck, Berl. Ber. 1925, S. 49, von Bedeutung ist.

[2]) Man wird bemerken, daß die Festlegung von Gewichtsfunktionen letzten Endes nur auf empirischem Wege gerechtfertigt werden kann und daß die Annahme $p = 1$ auf das Nullsetzen von Gewichtsfunktionen, also ebenfalls auf Gewichtsverfügungen zurückgeführt werden kann.

einer „orthodoxen“ und einer „gewöhnlichen“ Lichtquantentheorie wird hierbei auf den Umstaud bezogen, daß die Bosesche Ableitung des Strahlungsgesetzes auf der Annahme „einzelner“ Lichtquanten $h\nu$ beruht, während eine auf die gewöhnliche Statistik gegründete lichtquantentheoretische Ableitung des Strahlungsgesetzes neben der Annahme einzelner Lichtquanten oder Licht„atome“ $h\nu$ bekanntlich [1]) auch noch das Vorkommen von Licht„molekülen“ $m.h\nu$ ($m = 2, 3, \ldots$) voraussetzen muß. Es fragt sich also, ob es möglich ist, daß bei spontanen oder vom Lichte erzwungenen Strahlungsvorgängen stets nur die Bohrsche Frequenzbedingung

$$E_{n'} - E_{n''} = h\nu_1 \tag{1}$$

auftreten kann, oder ob eine allgemeinere, der Existenz von Licht„molekülen“ mehr angepaßte Frequenzbedingung

$$E_{n'} - E_{n''} = m.h\nu_m \qquad (m = 2, 3 \ldots) \tag{2}$$

als Ergänzung zu (1) wenigstens grundsätzlich möglich ist?

Bekanntlich spricht das gesamte Beobachtungsmaterial mit überwältigender Wahrscheinlichkeit zugunsten des II. Bohrschen Grundpostulates (1) der Quantentheorie, und tatsächlich gibt es nur ganz vereinzelte Fälle, welche allenfalls im Sinne von (2) für $m = 2$ gedeutet werden könnten. Zwar hat Bohr mittels des Korrespondenzprinzips eine formale Begründung von (1) zu geben vermocht, welche sich rein äußerlich auf die Strahlungseigenschaften des linearen Quantenoszillators stützt [2]); da sie aber genötigt ist, jede klassische Hohlraumeigenschwingung wie ein materielles System zu behandeln und die endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes zu vernachlässigen, so wird ihr auch schon von Bohr keine besondere Beweiskraft zugebilligt. Zu einer direkten Aussage über (1) auf Grund der Strahlungseigenschaften wirklicher materieller Systeme gelangt man jedoch, wenn man (2) ebenso abzuleiten sucht, wie dies von Einstein für (1) mittels der gewöhnlichen Quantenstatistik angegeben worden ist [3]).

---

[1]) Vgl. die Ergebnisse der statistischen Untersuchung des Planckschen Strahlungsgesetzes von P. Ehrenfest, Ann. d. Phys. **36**, 91, 1911, ferner etwa M. Wolfke, Phys. ZS. **22**, 375, 1921; L. de Broglie, C. R. **175**, 811, 1922; Journ. de phys. et le Rad. (6) **3**, 422, 1922; Thèse, Paris 1924, S. 96 ff.; W. Bothe, ZS. f. Phys. **20**, 145, 1923; **23**, 214, 1924; L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **21**, 358, 1924.

[2]) N. Bohr, ZS. f. Phys. **6**, 1, 1921; **13**, 117, 1923, 3. Kap., § 2.

[3]) A. Einstein, Phys. ZS. **18**, 121, 1917.

Bedeuten $A_{n'}^{n''}(\nu_1)$; $B_{n'}^{n''}(\nu_1) \cdot \varrho(\nu_1, T)$, $(n' \to n'')$ (3)

und

$$B_{n''}^{n'}(\nu_1) \cdot \varrho(\nu_1, T), \qquad (n'' \to n') \tag{4}$$

die bekannten Einsteinschen Übergangswahrscheinlichkeiten für spontane und von der Strahlung erzwungene Quantenübergänge $n' \rightleftarrows n''$ eines beliebigen Atoms oder Moleküls mit den Quantenenergiewerten $E_{n'}$, $E_{n''}(< E_{n'})$ und den „Gewichten" $g_{n'}$, $g_{n''}$, ferner $\varrho(\nu_1, T)$ die Strahlungsdichte der Frequenz ν_1 bei der Temperatur T, so liefert die thermische Gleichgewichtsbedingung

$$\left.\begin{aligned} & g_{n''} \cdot e^{-E_{n''}/kT} \cdot B_{n''}^{n'}(\nu_1) \cdot \varrho(\nu_1, T) \\ = {} & g_{n'} \cdot e^{-E_{n'}/kT} \cdot \left[A_{n'}^{n''}(\nu_1) + B_{n'}^{n''}(\nu_1) \cdot \varrho(\nu_1, T)\right] \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

in der bekannten Weise

$$\left.\varrho(\nu_1, T) = \frac{\dfrac{A_{n'}^{n''}(\nu_1)}{B_{n'}^{n''}(\nu_1)}}{e^{\frac{E_{n'} - E_{n''}}{kT}} - 1}\right\} \tag{6}$$

wobei

$$g_{n''} B_{n''}^{n'}(\nu_1) = g_{n'} B_{n'}^{n''}(\nu_1) \tag{7}$$

ist. Man erhält demnach mit (1) unmittelbar das Plancksche Strahlungsgesetz, wenn überdies

$$\frac{A_{n'}^{n''}(\nu_1)}{B_{n'}^{n''}(\nu_1)} = \frac{8\pi\nu_1^3}{c^3} \tag{8}$$

gesetzt wird. Wenn man diese Ableitung nochmals mit dem Bestreben durchgeht, (2) an Stelle von (1) zu erhalten, so zeigt sich dies dann und nur dann möglich, wenn man erreicht, daß in (5) an Stelle von $E_{n'}$ und $E_{n''}$ deren m-te Bruchteile treten. Setzt man für die Emissionsübergänge $n' \to n''$ die Übergangswahrscheinlichkeiten

$$\left[A_{n'}^{n''}(\nu_m) + B_{n'}^{n''}(\nu_m) \cdot \varrho(\nu_m, T)\right]^m, \qquad (m = 1, 2, 3, \ldots), \tag{3a}$$

an, für die Absorptionsübergänge $n'' \to n'$ hingegen

$$\left[B_{n''}^{n'}(\nu_m) \cdot \varrho(\nu_m, T)\right]^m [1]), \qquad (m = 1, 2, 3, \ldots), \tag{4a}$$

[1]) Wie leicht zu zeigen ist, können (3a) und (4a) noch mit beliebigen Funktionen von ν_m und T multipliziert werden, ohne daß die nachfolgenden Schlüsse davon beeinträchtigt werden würden.

so bekommt man an Stelle von (5) nach Ausziehen der m-ten Wurzel tatsächlich

$$\left.\begin{aligned}&(g_{n''})^{\frac{1}{m}} \cdot e^{-E_{n''}/mkT} \cdot B_{n''}^{n'}(\nu_m) \cdot \varrho(\nu_m, T)\\ =\ &(g_{n'})^{\frac{1}{m}} \cdot e^{-E_{n'}/mkT} \cdot [A_{n'}^{n''}(\nu_m) + B_{n'}^{n''}(\nu_m) \cdot \varrho(\nu_m, T)],\ (m = 1, 2, 3, \ldots).\end{aligned}\right\} \quad (5a)$$

Die Erweiterung

$$g_{n''} \cdot [B_{n''}^{n'}(\nu_m)]^m = g_{n'} \cdot [B_{n'}^{n''}(\nu_m)]^m, \qquad (m = 1, 2, 3, \ldots) \quad (7a)$$

von (7) liefert dann unmittelbar

$$\left.\begin{aligned}\varrho(\nu_m, T) = \frac{\frac{A_{n'}^{n''}(\nu_m)}{B_{n'}^{n''}(\nu_m)}}{e^{\frac{E_{n'} - E_{n''}}{m \cdot kT}} - 1}, \quad (m = 1, 2, 3, \ldots),\end{aligned}\right\} \quad (6a)$$

was für $m > 1$ nur mittels der verallgemeinerten Frequenzbedingung (2) zum Planckschen Strahlungsgesetz führt; überdies wird

$$\frac{A_{n'}^{n''}(\nu_m)}{B_{n'}^{n''}(\nu_m)} = \frac{8\pi\nu_m^3}{c^3}, \qquad (m = 1, 2, 3, \ldots)\ ^1). \quad (8a)$$

Was bedeutet nun dieses Ergebnis? Befindet sich ein beliebiges Atom oder Molekül in einem Strahlungsfeld von kontinuierlicher Spektralverteilung, so würde die Hypothese der Licht„moleküle“ im allgemeinen dazu führen müssen, daß seine Wahrscheinlichkeit für einen mit der Absorption des Energiebetrages $E_{n'} - E_{n''}$ verbundenen Quantenübergang durch

$$\left.\begin{aligned}&[B_{n''}^{n'}(\nu_1) \cdot \varrho(\nu_1, T)] + [B_{n''}^{n'}(\nu_2) \cdot \varrho(\nu_2, T)]^2 + \cdots +\\ &+ [B_{n''}^{n'}(\nu_m) \cdot \varrho(\nu_m, T)]^m + \cdots\end{aligned}\right\} \quad (9)$$

bestimmt sein würde, für einen mit der Emission von $E_{n'} - E_{n''}$ verbundenen Quantenübergang hingegen durch

$$\left.\begin{aligned}&[A_{n'}^{n''}(\nu_1) + B_{n'}^{n''}(\nu_1) \cdot \varrho(\nu_1, T)] + [A_{n'}^{n''}(\nu_2) + B_{n'}^{n''}(\nu_2) \cdot \varrho(\nu_2, T)]^2 + \cdots\\ &+ [A_{n'}^{n''}(\nu_m) + B_{n'}^{n''}(\nu_m) \cdot \varrho(\nu_m, T)]^m + \cdots,\end{aligned}\right\} \quad (10)$$

---

[1]) Man überzeugt sich leicht, daß für m formal auch jede beliebige unganze positive Zahl gesetzt werden könnte, ohne die obigen Formeln irgendwie abändern zu müssen.

wobei für alle Koeffizienten A, B die Beziehungen (7a) und (8a) maßgebend sein müßten. Da wegen (1) und (2)

$$\nu_1 = 2\nu_2 = \cdot - \cdot = m\nu_m = \cdots, \tag{11}$$

erkennt man, daß (9) und (10) weder Reihenentwicklungen nach zunehmenden Potenzen der Strahlungsdichte einer einzigen Spektralfrequenz, noch Reihenentwicklungen nach „Oberschwingungen" von ν_1,

$$\nu_1, 2\nu_1, \ldots, m\nu_1, \ldots \tag{12}$$

darstellen. Geht man mittels eines der beiden Grenzübergänge

$$\lim h \to 0, \qquad \lim \nu_1 \to 0$$

zum Grenzfall der klassischen Statistik und klassischen Elektrodynamik über, so bleibt (11) unverändert [1]). Da der klassische lineare Oszillator von der Eigenfrequenz ν_1 nur zur Aussendung von ν_1 [im Störungsfalle auch noch der „Oberschwingungen" (12)], nicht aber zu jener der „Teilfrequenzen" $\nu_2, \nu_3, \ldots \nu_m, \ldots$ befähigt ist, hat man nach einer bekannten strahlungstheoretischen Schlußweise zu folgern, daß die Größen $A_{n'}^{n''}(\nu_m)$, $B_{n'}^{n''}(\nu_m)$, $B_{n''}^{n'}(\nu_m)$, für $m > 1$ auch bei beliebigen strahlungsfähigen Gebilden verschwinden müssen, womit die Alleingültigkeit der Bohrschen Frequenzbedingung (1) auch für wirkliche materielle Systeme korrespondenzmäßig erwiesen ist [2]).

Das übrigens keineswegs unerwartete Ergebnis der vorstehenden Betrachtungen spricht also in der Tat zugunsten einer „orthodoxen"

---

[1]) Da die im ersten Teile besprochene Bose-Einsteinsche Statistik für die genannten Grenzübergänge nach dem auf S. 613, Fußnote 4 Gesagten ebenfalls in die klassische Statistik übergehen muß, so ist die Geltung des Grenzgesetzes (11) davon unabhängig, ob man die bisherige oder die neue statistische Methodik zugrundelegt.

[2]) Wenn man der Beziehung (2) sowie den Ansätzen (3a) und (4a) trotzdem einen bestimmten physikalischen Sinn beilegen will, so kann dies auf Grund der von mir vertretenen Form einer Quantentheorie der Streuung und Dispersion (A. Smekal, Naturwissensch. **11**, 873, 1923; ZS. f. Phys. **32**, 241, 1925), lichtquantentheoretisch ausgedrückt, in der folgenden Weise geschehen. Wenn ein im n''-ten stationären Quantenzustand befindliches Atom von einem Lichtquant $h\nu_m$ getroffen wird und dieses aufnimmt, so geht es in einen äußerst kurzlebigen „metastationären" Zustand mit der Energie $E_{n''} + h\nu_m$ über. Wird noch vor der Rückkehr des Atoms in einen beliebigen stationären Zustand ein zweites Lichtquant von der gleichen Frequenz aufgenommen und wiederholt sich dieser Vorgang noch $(m-2)$-mal, so erreicht das Atom schließlich den stationären Quantenzustand n' gerade dann, wenn ν_m durch (2) gegeben ist. Man überzeugt sich leicht, daß auch die Ansätze (3a), (4a), sowie (7a), (8a) mit dieser Auffassung verträglich sind, wenn sie auch nicht den hier denkbar allgemeinsten Fall mitumfassen.

Lichtquantentheorie und damit — wenn man der Lichtquantenidee überhaupt eine Bedeutung beimessen will — für die Berechtigung des Versuches, mittels der neuen, von Bose gefundenen statistischen Methodik zum Planckschen Strahlungsgesetz zu gelangen. Überträgt man den oben (S. 615) angedeuteten Resonanzgesichtspunkt auf den Fall der Lichtquantenstrahlung, so kann das Zustandekommen der von den Lichtquanten erzwungenen „positiven" und „negativen" Einstrahlungsvorgänge Einsteins als Wirksamkeit einer Resonanzbeziehung von ähnlicher Natur gedeutet werden, wie jene von mehreren, gleichzeitig in dieselbe Phasenraumzelle fallenden und dabei voneinander statistisch abhängigen Lichtquanten nach der Boseschen Theorie.

Wien, Universität, II. Phys. Inst., 2. Juli 1925.

Zur Stromverdrängung in zylindrischen Leitern.

Von **F. Fischer** in Kiel.

(Eingegangen am 9. Juli 1925.)

Die Stromverteilung in zylindrischen Leitern mit unrundem Querschnitt wurde in einer Arbeit von M. Reich und F. Fischer [1]) nach Größe und Phase experimentell ermittelt. In vorliegender Arbeit [2]) soll gezeigt werden, daß die bis jetzt veröffentlichten theoretischen Behandlungen dieses Problems, die Arbeiten von Lampa über den elliptischen Querschnitt und die von Edwards und Press über den rechteckigen Querschnitt fehlerhaft sind.

A. Die Differentialgleichung des Problems.

Ein unendlich langer zylindrischer Leiter werde von einem Wechselstrom durchflossen, dessen Frequenz so niedrig sei, daß der Vorgang als quasistationär angesehen werden kann. Die z-Achse eines räumlichen Koordinatensystems sei parallel zur Erzeugenden des Zylinders. Der Verschiebungsstrom wird vernachlässigt. Sehen wir von der Dämpfung längs des Zylinders ab, dann ist die Stromverteilung in allen Schnitten quer zur z-Achse die gleiche.

Diese Vereinfachungen sind bis zu 100000 Perioden in der Sekunde zulässig [3]). Bei höheren Perioden entstehen andere Verhältnisse. Es handelt sich dann um das Problem der Fortpflanzung elektromagnetischer Wellen längs Leitern, das hier nicht behandelt werden soll. Zwischen der letztgenannten Erscheinung und der reinen Stromverdrängung findet natürlich genau so ein stetiger Übergang statt, wie zwischen der Fortpflanzung elektromagnetischer Wellen im Raum und der reinen Induktion.

Unter den hier gemachten Voraussetzungen bleibt im Leiter nur die achsenparallele Komponente der elektrischen Feldstärke.

Setzen wir

$$\mathfrak{E} = \Re \mathfrak{E}_0 e^{j\omega t},$$
$$\mathfrak{H} = \Re \mathfrak{H}_0 e^{j\omega t},$$

wo $j = \sqrt{-1}$ und $\Re f$ wie üblich „reeller Teil von f“ bedeutet, so lauten die Maxwellschen Grundgleichungen in komplexer Form für das Innere des Leiters, wenn wir noch $\mathfrak{E}_{0z} \equiv E$ setzen,

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{rot} E &= -j\mu\omega \mathfrak{H}_0 \\ \operatorname{rot} \mathfrak{H}_0 &= 4\pi\sigma E \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

---

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 327—332, 1925, Nr. 5 [im folgenden als (I) zitiert].

[2]) Beide Arbeiten sind Auszüge aus meiner Göttinger Dissertation 1923 (Referent Prof. Dr. M. Reich).

[3]) Vgl. Carson, Phil. Mag. (6) **41**, 607, 1921.

Man kann nun das ganze elektromagnetische Feld aus einem Vektorpotential $\mathfrak{P} = \Re \mathfrak{P}_0 e^{j\omega t}$ ableiten, indem man setzt

$$\mathfrak{H}_0 = \frac{1}{\mu} \operatorname{rot} P,$$

wo

$$\mathfrak{P}_{0z} \equiv P.$$

P hat dann der Differentialgleichung

$$\Delta P + \varkappa^2 P = 0 \tag{2}$$

zu gehorchen, wo jetzt nach den vereinfachenden Annahmen, die gemacht sind, im Leiter

$$\varkappa^2 = -4\pi\mu\sigma j\omega$$

und in Luft einfach

$$\varkappa^2 = 0$$

ist. Im Leiter berechnet sich

$$E = -j\omega P$$

(vgl. P. Debye, Enzyklopädie V, 17, Nr. 23).

Die Lösungen der Differentialgleichung haben das Argument $\varkappa r$, woraus der bei dem in (I) beschriebenen Modellversuch angewandte Ähnlichkeitssatz folgt, daß die Stromverteilung in zwei physikalisch und geometrisch verschieden beschaffenen Leitergebilden die gleiche ist, wenn sich ihre Lineardimensionen umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus dem Produkt aus Leitfähigkeit, Permeabilität und Kreisfrequenz verhalten.

Bei der experimentellen Ermittlung der Feldverteilung braucht nur eine der Feldgrößen gemessen zu werden, entweder die Stromdichte oder das magnetische Feld, da die eine aus der anderen mit Hilfe der Grundgleichungen zu berechnen ist. Ist z. B. die Stromdichte nach Größe und Phase gemessen, also σE bekannt, so folgt daraus nach (1)

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{H}_{0x} &= -\frac{1}{\mu j\omega}\frac{\partial E}{\partial y}, \\ \mathfrak{H}_{0y} &= \frac{1}{\mu j\omega}\frac{\partial E}{\partial x}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Die magnetischen Kraftlinien fallen in jedem Augenblick mit den Kurven konstanter momentaner Stromdichte $\sigma\mathfrak{E} = \Re \sigma E e^{j\omega t}$ zusammen.

Die Berechnung der Stromverdrängung in einem zylindrischen Leitersystem führt zu der mathematischen Aufgabe, eine Lösung der Differentialgleichung

$$\Delta P + \varkappa^2 P = 0$$

zu suchen, die an der Begrenzung der Leiter den Grenzbedingungen, Stetigkeit der tangentiellen und normalen magnetischen Feldstärke, genügt

und an der Grenze Leiter—Luft stetig in eine Lösung der Differentialgleichung

$$\Delta P = 0$$

übergeht. Hierzu kommen noch die Bedingungen, daß im Innern des Leiters P überall endlich sein und im Unendlichen das aus P berechnete Magnetfeld genau wie bei axialer Symmetrie beschaffen sein soll.

B. Diskussion in der Literatur behandelter spezieller Fälle.

Die Berechnung der Stromverdrängung durch Integration der Differentialgleichung (2) ist besonders einfach in den Fällen, bei denen aus Symmetriegründen die Stromdichte oder, was auf dasselbe hinauskommt, das Vektorpotential nur von einer einzigen Koordinate abhängt. Die partielle Differentialgleichung (2) geht dann in eine gewöhnliche über. Diese Fälle sind auch in der Literatur schon alle behandelt.

Die Stromverdrängung beim Kreiszylinder behandelt Lord Kelvin[1]). Hier wird die Stromverteilung im wesentlichen durch die Besselsche Funktion $J_0(\varkappa r)$ wiedergegeben.

In gewissem Sinne das Gegenstück zu diesem Problem ist die von Oldenberg[2]) berechnete Stromverdrängung beim Seekabel mit unendlicher oder kreisförmig begrenzter Wassermasse.

Mit der von J. J. Thomson berechneten Stromverdrängung in einer unendlich ausgedehnten planparallelen Platte (siehe etwa Jaeger, Meßtechnik, S. 98) sind die einfach zu erledigenden Fälle erschöpft. In allen anderen Fällen ist die partielle Differentialgleichung direkt zu integrieren.

Es sollen nun die in (I) experimentell geprüften Fälle der Stromverdrängung in zylindrischen Leitern elliptischen oder rechteckigen Querschnitts besprochen werden. Im Gegensatz zu den bisher referierten Beispielen sind die hierüber in der Literatur vorgefundenen Rechnungen nicht einwandfrei.

1. Der elliptische Zylinder. Es liegt nahe, die Differentialgleichung (2), die im Leiter auch von E erfüllt wird, in elliptische Koordinaten zu transformieren. Lampa[3]) setzt:

$$x = u \cos v,$$
$$y = \sqrt{u^2 - 1} \sin v$$

---

[1]) Siehe etwa Jahnke-Emde, Funktionentafeln, S. 142.
[2]) Arch. f. Elektr. **9**, 289, 1920.
[3]) Wien. Ber. **123** [2a], 2313, 1914.

und bekommt Gleichung (2) in der Form

$$(u^2-1)\frac{\partial^2 E}{\partial u^2}+u\frac{\partial E}{\partial u}+\frac{\partial^2 E}{\partial v^2}=k^2(u^2-\cos^2 v)\,E,$$

wo $k^2=-\varkappa^2$. Dann rechnet er wie folgt weiter. „Führt man die neue Variable $r=\sqrt{u^2-\sin^2 v}$ ein, so wird

$$(u^2-1)\frac{\partial^2 E}{\partial u^2}+u\frac{\partial E}{\partial u}+\frac{\partial^2 E}{\partial v^2}=(u^2-\cos^2 v)\left(\frac{d^2 E}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{dE}{dr}\right)$$

und unsere Gleichung geht über in die Gleichung

$$\frac{d^2 E}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{dE}{dr}=k^2 E \qquad \text{usw.}“$$

Hier ist nun stillschweigend Unabhängigkeit von φ vorausgesetzt, wofür kein Grund angegeben werden kann. Die von Lampa angeschriebene Identität ist nämlich nur dann richtig, wenn E als Funktion von r allein vorausgesetzt wird, denn nur dann ist

$$\frac{\partial E}{\partial u}=\frac{dE}{dr}\frac{\partial r}{\partial u},$$
$$\frac{\partial E}{\partial v}=\frac{dE}{dr}\frac{\partial r}{\partial v},$$

was zu seiner Identität führt. Sonst muß es heißen

$$\frac{\partial E}{\partial u}=\frac{\partial E}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial u}+\frac{\partial E}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial u},$$
$$\frac{\partial E}{\partial v}=\frac{\partial E}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial v}+\frac{\partial E}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial v},$$

wenn φ die zu r orthogonale Winkelkoordinate ist, die man nebst r für u und v einführt. Die Differentialgleichung geht dann vielmehr über in die Form

$$\frac{\partial^2 E}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial E}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 E}{\partial \varphi^2}+\varkappa^2 E=0.$$

Die von Lampa erhaltene Gleichung ist dieselbe wie die beim kreisförmigen Querschnitt und liefert als einzige Lösung αJ_0. Lampa läßt die Integrationskonstante α unbestimmt und geht gar nicht auf Grenzbedingungen ein, die er ja auch mit der einen partikulären Lösung, die er allein hat, nicht erfüllen könnte. So kommt er zu dem falschen Resultat, daß die Stromverteilung dasselbe Gesetz befolge, wie „die Stromstärke in einem kreisförmigen Draht aus gleichem Material, dessen Durchmesser gleich ist der Breite des Bandes“.

2. Der rechteckige Zylinder. Edwards[1]) gibt als „general solution" der Differentialgleichung (2) in kartesischen Koordinaten folgenden Ausdruck an

$$Ae^{kx} + Be^{-kx} + Ce^{ky} + De^{-ky} + Fe^{k'(x+y)} + Me^{-k'(x+y)} + Ne^{k'(x-y)} + Qe^{-k'(x-y)},$$

wo $k' = \frac{k}{\sqrt{2}}$ gesetzt ist. Die Integrationskonstanten bestimmt er dadurch, daß er die Grenzbedingungen in den vier Eckpunkten des Querschnitts befriedigt. Dagegen ist nun einmal zu sagen, daß die Grenzbedingungen natürlich auf der ganzen Berandung des Querschnitts erfüllt sein müssen. Eine derartig konstruierte Lösung könnte allenfalls bei ziemlich quadratischem Querschnitt in einem gewissen Frequenzbereich zu einer mehr oder weniger genauen Annäherung an die Wahrheit führen. Zweitens stellt aber der angeschriebene Ausdruck durchaus nicht das allgemeine Integral unserer Differentialgleichung dar, sondern jede Funktion $e^{\alpha x + \beta y}$, wo $\alpha^2 + \beta^2 = k^2$, ist ein weiteres partikuläres Integral. Die große Zahl vereinfachender Annahmen, die Edwards außerdem noch einführt, veranlaßte A. Press[2]), das Problem von neuem in Angriff zu nehmen. Er macht die Annahme, daß die Stromdichte in der äußersten Stromschicht konstant ist. Diese Annahme läßt sich jedoch in keiner Weise rechtfertigen. Seine Resultate werden daher mit Recht von G. W. O. Howe[3]) angezweifelt. Der Vorwurf jedoch, den Howe ihm macht, daß er einmal einen rechteckigen der Berandung konformen Verlauf der magnetischen Kraftlinie am Rande annähme und dann diese Annahme zugunsten der konstanten Stromdichte längs des Randes fallen ließe, ist ungerechtfertigt, denn wenn überhaupt eine Kurve konstanter Stromdichte längs des Randes existiert, so fällt mit ihr auch die magnetische Kraftlinie zusammen, was aus den Gleichungen (3) folgt. In der Arbeit (I) ist aber gezeigt, daß eine Kurve konstanter Stromdichte beim rechteckigen Zylinder überhaupt nicht existiert.

Zusammenfassung. Es wird die Differentialgleichung für die Stromverdrängung in einem zylindrischen Leiter aufgestellt und gezeigt, daß die bis jetzt in der Literatur vorliegenden Lösungen des Problems für den elliptischen und rechteckigen Querschnitt fehlerhaft sind.

[1]) Phys. Rev. **33**, 184, 1911, Nr. 3.
[2]) Phys. Rev. **8**, 417, 1916.
[3]) The Radio Rev. **1**, 225, 1920.

Planetenuhr und Einsteinsche Gleichzeitigkeit.

Von **Hans Reichenbach** in Stuttgart.

(Eingegangen am 10. Juli 1925).

Es wird grundsätzlich untersucht, wie weit astronomische Messungen der Lichtgeschwindigkeit aus Verfinsterungen der Jupiter-Monde das Prinzip der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit bestätigen können. Als Resultat ergibt sich, daß es sich hier um ein Problem der absoluten Transportzeit handelt.

Nachdem die erfahrungsmäßigen Grundlagen des Prinzips der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit von mir in der Form von Axiomen aufgedeckt wurden[1]), und es sich herausgestellt hat, daß einzelne dieser Axiome noch nicht hinreichend experimentell gesichert sind, dürfte es von Interesse sein, auf einen dort nicht erwähnten Versuch zur Bestätigung des Lichtprinzips einzugehen, auf den Herr Born hingewiesen hat[2]).

Er beruht auf der astronomischen Messung der Lichtgeschwindigkeit aus Verfinsterungen der Jupitermonde. Bekanntlich werden bei diesem Verfahren die Verspätungen eines Mondes während eines Jahres addiert; die resultierende Gesamtverspätung entspricht dann der Zeit, die das Licht gebraucht hat, um die Achsenlänge der Erdbahn zu durchlaufen. Es wird hier also die Geschwindigkeit des Lichtes in einem Richtungssinn gemessen. Nun hat schon Maxwell darauf hingewiesen, daß deshalb die Geschwindigkeit des Lichtes verschieden sein müßte, je nachdem ob es die Erdbahn in der einen oder in der Gegenrichtung durchläuft; denn das Inertialsystem S, in dem die Sonne und die Ellipsenbahnen der Planeten ruhen, wird sich mit einer Geschwindigkeit V (bei Born v genannt) gegen das nach der alten Theorie vermutete ausgezeichnete Inertialsystem J, welches im Äther ruht, bewegen, und die Lichtgeschwindigkeit müßte also in der einen Richtung $c + V$, in der andern $c - V$ sein. Diese Messungen sind einzeln ausführbar; man macht sie einmal, wenn der Jupiter an dem einen Ende seiner Bahn steht, und wiederholt sie nach einem halben Jupiterumlauf (6 Jahre), so daß das Licht jetzt die Erdbahn in der Gegenrichtung durchläuft. Es hat sich jedoch bisher kein Unterschied im Wert der Lichtgeschwindigkeit dabei ergeben, was mit der relativistischen Auffassung übereinstimmt, für welche das System

---

[1]) Reichenbach, Axiomatik der relativistischen Raum-Zeit-Lehre. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., 1924.

[2]) Born, Die Relativitätstheorie Einsteins, 3. Aufl. 1922, S. 100 und S. 191.

J nicht existiert und die Lichtgeschwindigkeit innerhalb S in jeder Richtung gleich c sein muß. Nun weist zwar Born mit Recht darauf hin, daß diese Beobachtungen nicht genau genug sind, um als Bestätigung der relativistischen Auffassung gedeutet werden zu können; für die klassische Theorie bleibt immer die Annahme offen, daß V zu klein ist, um einen meßbaren Effekt zu liefern. Wenn V auch nur innerhalb der normalen Grenzen astronomischer Geschwindigkeiten liegt, ist der Effekt schon unmeßbar. Deshalb können diese Beobachtungen vorläufig für eine wirkliche Entscheidung nicht verwendet werden. Aber es verlohnt doch, diese Frage einmal genauer durchzudenken und zu untersuchen, was denn eigentlich bewiesen wäre, wenn die Beobachtungen genauer wären. Eine solche Untersuchung hat ihren Wert darin, daß sie den Zusammenhang der theoretischen Voraussetzungen mit den Tatsachen aufdeckt und uns damit zugleich vor einer Überwertung experimenteller Tatbestände schützt.

Wir wollen also die Annahme machen:

Axiom G. Es sei aus anderen Beobachtungen erkannt, daß V größer als eine gewisse Grenze g sei, und die Messungen der Lichtgeschwindigkeit bei zwei diametral liegenden Stellungen des Jupiters mögen gezeigt haben, daß die erhaltenen beiden Werte innerhalb sehr viel engerer Grenzen als g gleich sind, also nicht als $c + V$ und $c - V$ gedeutet werden können.

Was wäre damit bewiesen?

Es ist zunächst auffällig, daß hier die Geschwindigkeit in einem Richtungssinn gemessen wird; dazu muß eine Zeitangabe an einem Ende der Erdbahn mit einer am anderen Ende verglichen werden. Das ist aber gar nicht möglich, wenn nicht eine Gleichzeitigkeit zuvor definiert ist. Welche Definition der Gleichzeitigkeit ist denn in diesen Messungen enthalten? Dazu muß man beachten, womit die Zeit gemessen wird. Sie wird hier mit Uhren gemessen, die auf der Erde fest sind, also mittransportiert werden; es handelt sich demnach um die Definition der Gleichzeitigkeit durch Transport von Uhren. Und da die astronomischen Uhren nach der rotierenden Erde gestellt werden, so ist die Erde selbst die transportierte Uhr, die den Synchronismus überträgt.

Um dies deutlich zu sehen, können wir den Gang der Messungen schematisch folgendermaßen auffassen. Als Nullpunkt dient für die Erduhr der Augenblick t_0, wo sie dem Jupiter am nächsten ist, für die Jupiteruhr der Augenblick T_0, wo das Signal abgeht, das auf der Erde in t_0 eintrifft. Man zählt nun auf der Erduhr die Zeit bis zum Augen-

blick t_1, wo die Erde am anderen Ende ihrer Bahn steht, auf der Jupiteruhr bis zum Augenblick T_1, wo das Signal abgeht, das in t_1 auf der Erde eintrifft. Die Differenz $\Delta = (t_1 - t_0) - (T_1 - T_0)$ ist die Zeit, die das Licht für die Durchlaufung der Erdbahn gebraucht hat (die Zeit für den Weg vom Jupiter bis zum Anfang der Erdbahn fällt dabei heraus); diese Differenz Δ ist nämlich gerade gleich der Summe der Verzögerungen für den jedesmaligen Eintritt der Mondverfinsterung. Wäre die Erde im Anfangspunkt stehengeblieben, so wäre $\Delta = 0$; so ist nämlich die T-Zeit der Jupiteruhr normiert, indem die Dauer eines Mondumlaufs auf der Erduhr zu einer Zeit gemessen ist, wo die Erde sich quer bewegt und ihre Entfernung vom Jupiter nicht ändert. Den Zeitpunkt t_2-Δ, in dem der Lichtstrahl vom Jupiter den Anfangspunkt der Erdbahn erreicht, dürfen wir uns auf einer zweiten Erduhr angezeigt denken, die im Anfangspunkt dauernd stehengeblieben ist. Die Zeitdauer für den Lauf des Lichtes durch die Erdbahn dürfen wir uns also als Differenz zweier Uhren gemessen denken, deren Synchronismus durch Transport hergestellt ist; im Anfang standen beide Erduhren nebeneinander und wurden durch Nahvergleich eingestellt, dann wird die eine ans andere Ende der Erdbahn gebracht und ihr Gang weiter als synchron betrachtet. Es handelt sich hier also um ein Problem des Transportsynchronismus, wobei die Erde die transportierte Uhr ist.

Auch der Jupiter wird, wie Born richtig betont, hier als Uhr benutzt; aber die wichtigere Uhr in dem Problem ist die Erde. Denn die durch die Erduhr transportierte Gleichzeitigkeit geht als entscheidender Faktor ein. Warum sollen denn die Lichtgeschwindigkeiten in beiden Richtungen verschieden sein? Das ist lediglich eine Frage der Gleichzeitigkeit. Man kann die Gleichzeitigkeit in dem System S ohne weiteres so definieren, daß die Lichtgeschwindigkeit in beiden Richtungen gleich groß wird. Das ist in diesem Falle kein Problem. Denn damit eine solche Definition eindeutig und widerspruchslos durchführbar wird, sind nur gewisse Tatsachen der Lichtbewegung vorauszusetzen, die schon in der klassischen Optik gelten und hier also gewiß nicht in Frage stehen [die Axiome I bis IV][1]); die Einsteinsche Definition der Gleichzeitigkeit, welche diese Definition ist, ist in S gewiß durchführbar. Was also allein in Frage steht, ist, ob die durch die Erduhr transportierte Gleichzeitigkeit mit der Einsteinschen Gleichzeitigkeit des Systems S zusammenfällt, oder ob sie mit der

[1]) Vgl. Reichenbach, a. a. O. § 21.

Gleichzeitigkeit des hypothetischen Systems J identisch wird. Ergibt sich für die Lichtgeschwingigkeit ein Unterschied $= 2V$, so daß die einzelnen Geschwindigkeiten als $c + V$ und $c - V$ gedeutet werden können, so wäre die letztere Vermutung bestätigt; ergibt sich Gleichheit beider Geschwindigkeiten, so würde dies die erstere Vermutung bestätigen.

Über diese Frage allein könnte also die Beobachtung entscheiden. Es ist gar nicht die Frage der Lichtgeschwindigkeit, sondern der absoluten Transportzeit, die hier zur Diskussion steht. Wenn Axiom G sich bestätigt, so ist die absolute Transportzeit (als Axiom B a. a. O. formuliert) widerlegt. Ein wichtiges negatives Resultat zugunsten der Relativitätstheorie wäre damit gewonnen. Wir wollen untersuchen, wieweit sich daraus etwas Positives ableiten läßt.

Hier ist nun leider nicht viel zu gewinnen. Denn wir müssen beachten, daß in strenger Betrachtung eine Übereinstimmung der transportierten Gleichzeitigkeit auch mit der Einsteinschen gar nicht stattfinden kann, gerade wenn man die Relativitätstheorie voraussetzt. Die Erduhr bewegt sich mit einer Geschwindigkeit v gegen S und erleidet deshalb wieder eine Verzögerung gegen die Einsteinsche Zeit von S. Wären die astronomischen Messungen der Lichtgeschwindigkeit völlig streng, so müßten sie in der Abweichung des Wertes von c gegenüber terrestrischen Messungen die Uhrenverzögerung $\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ bestätigen; aber diese Abweichung bleibt bisher natürlich innerhalb der Fehlergrenzen. Darum können die astronomischen Messungen über den Verzögerungsfaktor einstweilen nichts Quantitatives, sondern nur etwas Qualitatives lehren. Um dies zu verstehen, müssen wir näher eingehen auf die Bedeutung, die der Transportsynchronismus auch in der Relativitätstheorie noch besitzt.

Zwar lehrt diese Theorie, daß der Transportsynchronismus von dem Einsteinschen Synchronismus abweicht. Aber diese Abweichung hängt von der Transportgeschwindigkeit v ab, und sie ist so bemessen, daß der Transportsynchronismus bei kleinerem v mit wachsender Näherung in den Einsteinschen übergeht. Das ist eine positive Aussage; sie besagt: für den Grenzfall unendlich langsamer Transportgeschwindigkeit erhalten wir den Einsteinschen Synchronismus des betreffenden Systems, und nicht irgend einen absoluten. Dies liegt durchaus im Sinne der Relativitätstheorie, denn es besagt die Relativität des Transport-

synchronismus, soweit ein solcher überhaupt eindeutig definierbar ist[1]).

Wir können diese Aussage noch strenger formulieren. Sei $\varphi(v)$ der Verzögerungsfaktor der Uhren, also $\Delta t' = \Delta t . \varphi(v)$; $\Delta t'$ ist hier die Zeitangabe des Systems, in dem die Uhr ruht, und deshalb identisch mit der Zeitangabe der Uhr. Ich betrachte zwei um die Strecke x entfernte Punkte P_1 und P_2 in S und transportiere eine Uhr von P_1 nach P_2; wenn sie in P_1 mit einer dort ruhenden Uhr synchron war, zeigt sie in P_2 eine Differenz gegen eine dortige Uhr im Betrage von

$$\delta = \Delta t' - \Delta t = \frac{x}{v}[\varphi(v) - 1],$$

da $\Delta t = \frac{x}{v}$. Für die Lorentztransformation ist $\varphi(v) = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$, genähert $= 1 - \frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2}$, also wird für kleines v

$$\delta = -\frac{1}{2}\frac{xv}{c^2}.$$

Das negative Vorzeichen bedeutet, daß die bewegte Uhr nachgeht.

Wir berechnen nun diesen Betrag unter der Annahme der absoluten Transportzeit. Wir nehmen also an, daß eine transportierte Uhr sich stets auf die Zeit t^* des ausgezeichneten Systems J einstellt; trotzdem definieren wir in S die Gleichzeitigkeit nach Einstein und fragen, wie groß unter dieser Annahme die Abweichung δ der mit der Geschwindigkeit v transportierten Uhr gegenüber der Zeit von S wird. Für die Rechnung benutzen wir die Transformationsformeln, die ich an anderer Stelle abgeleitet habe[2]); sie lauten für die Zeitkoordinate

$$t^* = t + \frac{Vx}{cc'}$$

oder, wenn wir $c = c'$ setzen, d. h. noch ein weiteres Axiom hinnehmen (Axiom X, a. a. O. S. 81)

$$t^* = t + \frac{Vx}{c^2}.$$

---

[1]) Hierauf hat schon J. Winternitz hingewiesen, Relativitätstheorie und Erkenntnislehre, Leipzig, B. G. Teubner, 1923, S. 83.

[2]) A. a. O. S. 79 (64).

Nach der Voraussetzung zeigt die transportierte Uhr unmittelbar die Zeit t^* an; es kommt also auf v gar nicht an, und der Verzögerungsfaktor $\varphi(v)$ beträgt

$$\varphi(v) = \frac{\Delta t^*}{\Delta t} = 1 + \frac{1}{\Delta t} \cdot \frac{Vx}{c^2} = 1 + \frac{Vv}{c^2},$$

da wieder $\Delta t = \frac{x}{v}$ ist. Danach wird

$$\delta = \frac{x}{v}[\varphi(v) - 1] = + \frac{xV}{c^2}.$$

Das positive Vorzeichen besagt, daß die Uhr vorgeht; aber dies ist unwesentlich. Wichtig ist vielmehr, dass δ von v nicht abhängt; die Abweichung der gegen S transportierten Uhr wird also durch die Transportgeschwindigkeit gegen S gar nicht beeinflußt, sondern hängt nur von der Geschwindigkeit V des Systems S gegen das ausgezeichnete System J ab. Infolgedessen geht δ auch nicht mit v nach Null, im Gegensatz zu dem vorhergerechneten Fall; wir haben also auch bei unendlich kleiner Transportgeschwindigkeit eine Abweichung des Transportsynchronismus gegen den Einsteinschen Synchronismus von S.

Wenn sich Axiom G bestätigt, so ist damit bewiesen, daß die Formel $\delta = \frac{xV}{c^2}$ falsch ist; denn dieser Betrag muß außerhalb der Fehlergrenzen liegen, wenn zwischen den Werten $c + V$ und $c - V$ unterschieden werden soll. Dann ist aber auch bewiesen, daß die Uhr, die sich ja gegen J mit einer aus V und v resultierenden Geschwindigkeit bewegt, sich nicht auf die Zeit von J einstellt; d. h. es ist damit die Existenz einer Uhrenverzögerung bewiesen. Wenn wir weiter annehmen, daß v klein ist gegen V, und der Betrag $\frac{1}{2}\frac{xv}{c^2}$ mit der Fehlergrenze in der Messung von c vereinbar ist, so ist mit Axiom G der Satz bestätigt:

Satz G': Es existiert eine Uhrenverzögerung mit dem Maßfaktor $\varphi(v)$, und diese ist so bemessen, daß bei festgehaltenem Abstand x zweier Punkte P_1 und P_2 die Differenz δ der mit der Geschwindigkeit v von P_1 nach P_2 transportierten Uhr gegen die Uhr in P_2, also die Funktion $\delta(x, v) = \frac{x}{v}[\varphi(v) - 1]$, mit sinkendem v nach Null geht, wenn v gegen ein Inertialsystem von Einsteinschem Synchronismus gemessen ist.

Hierin ist der letzte Zusatz das wichtigste, auf ihm beruht die Auszeichnung des Einsteinschen Synchronismus. Ferner muß man be-

achten, daß der Unterschied gegen die absolute Transportzeit erst darin besteht, daß die Funktion $\frac{x}{v}[\varphi(v) - 1]$ mit v nach Null geht. Dagegen geht $[\varphi(v) - 1]$ in beiden Fällen mit v nach Null. Anschaulich heißt dies: bei festgehaltener Zeitstrecke geht die Abweichung zwischen bewegter und ruhender Uhr mit v nach Null, sowohl für die Einsteinsche als für die absolute Zeit; bei festgehaltener Raumstrecke aber geht diese Abweichung nur für die Einsteinsche Zeit nach Null (wenn man sich nicht gerade in dem ausgezeichneten System J befindet).

Der Satz G' wäre also der ganze Gewinn, den wir bei größerer Genauigkeit in der Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit nach Olaf Römers Methode, d. h. also nach Bestätigung von Axiom G, zu verzeichnen hätten. Gewiß wäre damit etwas Wichtiges bewiesen, es wäre nämlich die absolute Transportzeit widerlegt und die Einsteinsche Gleichzeitigkeit als eine für jedes Inertialsystem ausgezeichnete Gleichzeitigkeit bewiesen. Aber gerade die für das Uhrenproblem wichtige Form des Faktors $\varphi(v)$ wäre damit nicht geklärt.

Von einer Bestätigung des Satzes der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit könnte man dann nicht gut sprechen. Denn die Aussagen dieses Satzes über den Zusammenhang von Lichtgeschwindigkeit, Uhreinheit und Meterstab werden von den genannten Messungen überhaupt nicht betroffen; diese sind erst als bestätigt zu betrachten, wenn die von mir an anderer Stelle[1]) genannten Axiome IX, X und D experimentell bestätigt werden. Die astronomische Messung der Lichtgeschwindigkeit kann nur die Einsteinsche Gleichzeitigkeit als durch die Planetenuhren ausgezeichnet beweisen. Damit wird der Satz der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit allerdings nicht wahrer; denn daß die Einsteinsche Gleichzeitigkeit eine berechtigte Definition ist, steht außer Frage und bedarf keiner Bestätigung. Man könnte aber in der genannten Auszeichnung ein Indiz sehen, daß der von Einstein vermutete Zusammenhang zwischen Uhren und Licht tatsächlich besteht.

[1]) A. a. O. S. 73 und 88. Zwei dieser Axiome würden genügen.

Störungstheorie und Perihelformel.

Von **Aurel Wintner** in Budapest.

(Eingegangen am 26. Juni 1925.)

Der Zahlenwert, der mit Hilfe der „rotierenden Ellipse" berechnet wird, hat keinen astronomischen Sinn. — Um ein Resultat zu finden, das zur Perihelformel ähnlich ist, werden die säkularen Elementenstörungen erster Ordnung unter Vernachlässigung der Neigung berechnet. — Die so gewonnene Zahl ist nach Herrn Großmann noch immer zu groß. — Es ist natürlich zu beachten, daß die Länge des Newcombschen Fehlerintervalles auch relativ so groß ausfällt, daß die Angabe der Fehlergrenzen kaum mehr als einen qualitativen Wert besitzt.

Kürzlich habe ich darauf hingewiesen[1]), daß es auf Grund der üblichen Schlußweise[2]) noch nicht als bewiesen zu betrachten ist, daß aus der Einsteinschen Theorie die Einsteinsche Perihelformel folgt. Die Einsteinsche Perihelformel wird nämlich folgendermaßen abgeleitet. Nach der Differentialgleichung der Bahnkurve in Polarkoordinaten:

$$\left(\frac{dr}{d\varphi}\right)^2 = f(r)$$

befindet sich $r(\varphi)$ in einer Libration zwischen r_{min} und r_{max} [zwischen zwei aufeinanderfolgenden Nullstellen von $f(r)$]. Man deutet r_{min} bzw. r_{max} als den kleinsten bzw. größten Radiusvektor einer starren Ellipse, die in ihrer Ebene gleichmäßig rotieren soll und bezeichnet einfach das hierdurch definierte Vorrücken der Apsidenlinie als das Vorrücken des Perihels. — Nun ist z. B. die Merkuranomalie bekanntlich nicht die Anomalie der Drehgeschwindigkeit einer Apsidenlinie; das Wort Perihel darf nicht als Sonnennähe übersetzt werden. Das Perihel der ungestörten Bewegung ist ein Keplersches Element und das gestörte Perihel eine Koordinate, die aus dem Keplerschen Perihel durch die Methode der Variation der Konstanten entsteht und durch eine

---

[1]) Astron. Nachr. **224**, 379—382, 1925. (L. c. ist in (3), (4) in Exponenten $-\frac{1}{2}$ statt $\frac{1}{2}$ zu lesen.)

[2]) Siehe z. B. Weyl, 5. Aufl., S. 260—262.

Differentialgleichung definiert wird. Die Merkuranomalie ist ein säkularer Rest bei der numerischen Integration dieser Differentialgleichung. — Ich werde hier statt der üblichen naiven, auf der Bessel-Weierstrassschen Uniformisierenden beruhenden Behandlung im Sinne der astronomischen Terminologie die nötige Störungsrechnung durchführen und ein vom üblichen ein wenig verschiedenes Resultat finden. Aus der Relativitätstheorie folgt dieses Resultat und nicht das übliche.

Zur Variation der Konstanten stehen zwei klassische Methoden zur Verfügung: die Lagrangesche [1]), welche aus

$$\alpha)\ \dot{x}_i - y_i = 0, \qquad \dot{y}_i + \frac{k^2 x_i}{r^3} = X_i$$

(x_i ist eine kartesische Koordinate, y_i die entsprechende Geschwindigkeit), und die Hamiltonsche [2]), welche aus

$$\beta)\ \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \qquad H = H(p_i; q_i)$$

(q_i ist eine kartesische Koordinate, p_i der entsprechende Impuls) ausgeht. Beide führen zu denselben Keplerschen Koordinaten, da bei der ungestörten Bewegung p_i und y_i sich nur in einem festen Faktor unterscheiden. Die Keplerschen Koordinaten sind für α) immer oskulierend; für β) dann und nur dann, wenn für jedes i

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} \equiv \frac{\partial H_0}{\partial p_i}$$

L. c. habe ich die nötigen Formeln zur Hamiltonschen Methode zusammengestellt. Es ist aber bequemer, eine identische Transformation [3]) der Lagrangeschen Störungsgleichungen [4]) heranzuziehen, die in ihrer heutigen Gestalt von Gauß herrührt:

Die Bewegungsgleichungen können eindeutig auf die Gestalt

$$\left.\begin{aligned} \ddot{r} - r\dot{\vartheta} - r\cos^2\vartheta\,\dot{\varphi} &= -\frac{k^2}{r^2} + S, \\ \ddot{\varphi} + \frac{2\dot{r}\dot{\varphi}}{r} - 2\,\mathrm{tg}\,\vartheta\,\dot{\varphi}\,\dot{\vartheta} &= \frac{T}{r}, \\ \ddot{\vartheta} + \frac{2\dot{r}\dot{\vartheta}}{r} + \sin\vartheta\cos\vartheta\,\dot{\varphi}^2 &= \frac{W}{r\cos^2\vartheta} \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

[1]) Tisserand, I, Kap. X.
[2]) l. c., Kap. IX.
[3]) l. c., S. 431—433.
[4]) l. c., S. 187, (d).

gebracht werden; r, φ, ϑ sind Polarkoordinaten, ϑ ist die Breite. — Man setze die folgenden Gleichungen an:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{da}{dt} &= \frac{2na^3}{k^2\sqrt{1-e^2}}\left(Se\sin w + \frac{Tp}{r}\right),\\
\frac{de}{dt} &= \frac{na^2\sqrt{1-e^2}}{k^2}(S\sin w + T\cos u + T\cos w),\\
\frac{di}{dt} &= \frac{na}{k^2\sqrt{1-e^2}}\,Wr\cos(\tilde\omega - \Omega + w),\\
\sin i\frac{d\Omega}{dt} &= \frac{na}{k^2\sqrt{1-e^2}}\,Wr\sin(\tilde\omega - \Omega + w),\\
e\frac{d\tilde\omega}{dt} &= 2\sin^2\frac{i}{2}\frac{d\Omega}{dt} + \frac{na^2\sqrt{1-e^2}}{k^2}\left(-S\cos w + T\sin w + \frac{Tr\sin w}{p}\right),\\
\frac{d\varepsilon}{dt} &= -\frac{2naSr}{k^2} + \frac{e^2}{1+\sqrt{1-e^2}}\frac{d\tilde\omega}{dt} + 2\sqrt{1-e^2}\sin^2\frac{i}{2}\frac{d\Omega}{dt}.
\end{aligned}\right\}\quad(2)$$

Drückt man hier die Differentialkoeffizienten aus im Sinne der Formeln der elliptischen Bewegung, wie z. B.

$$\frac{a}{r} = 1 + 2\sum_{\nu=1}^{\infty} J_\nu(\nu e)\cos\nu\zeta, \qquad \zeta = nt + \varepsilon - \tilde\omega, \tag{3}$$

$$\frac{a^2\cos w}{r^2} = \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty}\nu J_{\nu-1}(\nu e)\cos\nu\zeta, \tag{4}$$

$$\frac{a^2\sin w}{r^2} = \sqrt{1-e^2}\sum_{\nu=-\infty}^{+\infty}\nu J_{\nu-1}(\nu e)\sin\nu\zeta, \tag{5}$$

$$\frac{\dot r}{an} = 2e\sum_{\nu=1}^{\infty} J'_\nu(\nu e)\frac{\sin\nu\zeta}{\nu}; \qquad F'(e) = \frac{dF}{de}, \tag{6}$$

so werden die Keplerschen Koordinaten durch (2) definiert.

Wir legen die Schwarzschildsche Maßbestimmung zugrunde.

Nach bekannten Sätzen [1]) der analytischen Mechanik wird die nullte geodätische Gleichung nach der Elimination der Eigenzeit eine Folge der übrigen geodätischen Gleichungen, wir haben also das Recht, t mit x_0/c zu identifizieren. Dann werden die Bewegungsgleichungen, wenn man

[1]) Whittaker, Treatise 1917, S. 64—66.

k^4/c^4 in Übereinstimmung mit der Einsteinschen Berechnung vernachlässigt:

$$\left.\begin{aligned} \ddot{r} - r\dot{\vartheta} - r\cos^2\vartheta\,\dot{\varphi} &= -\frac{k^2}{r^2} - \frac{2k^2\dot{\vartheta}^2}{c^2} - \frac{2k^2\cos^2\vartheta\,\dot{\varphi}}{c^2} \\ &\quad + \frac{4k^2\dot{r}^2}{c^2r^2} + \frac{2k^4}{c^2r^3}, \\ \ddot{\varphi} + \frac{2\dot{r}\dot{\varphi}}{r} - 2\operatorname{tg}\vartheta\,\dot{\varphi}\dot{\vartheta} &= \frac{2k^2\dot{\varphi}\dot{r}}{c^2r^2}, \\ \ddot{\vartheta} + \frac{2\dot{r}\dot{\vartheta}}{r} + \sin\vartheta\cos\vartheta\,\dot{\varphi}^2 &= \frac{2k^2\dot{\vartheta}\dot{r}}{c^2r^2}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Man bekommt (7) aus den geodätischen Gleichungen durch Elimination der Eigenzeit.

Wegen $\frac{d^2x_1}{ds^2} : \frac{d^2x_2}{ds^2} : \frac{d^2x_3}{ds^2} = x_1 : x_2 : x_3$ ist die Bewegung eben. Auf Grund der orthogonalen Invarianz der Maßbestimmung können wir den Äquator des Polarsystems in die Bahnebene verlegen. Dann ist $\vartheta \equiv 0$, woraus nach (1) und (7) $W \equiv 0$, also nach (2)

$$i = \text{const}, \qquad \Omega = \text{const}. \tag{8}$$

Man beachte, daß diese Wahl des Achsenkreuzes eine Einschränkung nach sich zieht, wir haben nämlich nur in diesem Falle keinen „geodätischen" Effekt (Neigungsglieder). Wir wollen doch, der Kürze halber und um mit der Einsteinschen Berechnung in Übereinstimmung zu bleiben, an diesem Achsenkreuz festhalten und die wahre Länge mit der wahren Anomalie identifizieren.

Aus (1) und (7) folgt wegen $\dot{\vartheta} \equiv 0$, $\dot{\varphi} = \frac{na^2\sqrt{1-e^2}}{r^2}$:

$$\left.\begin{aligned} S = S_1 + S_2 + S_3;\quad S_1 &= -\frac{2k^2n^2a^4(1-e^2)}{c^2r^4}, \\ S_2 &= \frac{4k^2\dot{r}^2}{c^2r^2}, \qquad S_3 = \frac{2k^4}{c^2r^3}, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

$$T = \frac{2k^2na^2\sqrt{1-e^2}\,\dot{r}}{c^2r^3}. \tag{10}$$

Die Gleichungen (2) werden von der Form: $\dot{\xi} = \psi(t)$ sein, wo $\psi(t)$ eine Fouriersche Reihe bedeutet, deren Koeffizienten von $a, e, \omega, \varepsilon$ abhängen. Berechnen wir auf Grund von (2) die relativistischen Ungleichheiten nach der Methode der schrittweisen Annäherungen, so können wir

uns im Prozeß der schrittweisen Annäherungen auf je eine Quadratur beschränken, da in die sekundären Effekte $\frac{1}{c^4}$ aufgeht. Bedeutet also $<\psi(t)>$ das von t unabhängige Glied der Fourierreihe von $\psi(t)$ und bedeutet $\Delta\xi$ den relativistischen und säkularen Effekt von ξ, bezogen auf einen Bahnumlauf $\frac{2\pi}{n}$ [es ist nach (11) $\Delta n = 0$], so ist

$$\Delta\xi = \frac{2\pi <\psi(t)>}{n}.$$

r, also auch S ist eine gerade, $S\sin w$ also eine ungerade Funktion von ξ, woraus $<S\sin w> = 0$. Es ist weiter T eine ungerade Funktion, woraus $<\frac{T}{r}> = <T\cos u> = <T\cos w> = 0$. So folgt aus (2)

$$\Delta a = 0, \quad \Delta e = 0. \tag{11}$$

Die säkulare Anomalie der Merkur-Exzentrizität ist nach Newcomb $-0{,}88'' \pm 0{,}50''$ in einem julianischen Jahrhundert.

Die Säkularstörung der Epoche berechnen wir nur für Kreisbahnen. Dann ist nach (2) und (8)

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{2naSr}{k^2},$$

und nach (9)

$$S = -\frac{2k^2n^2}{c^2} + 0 + \frac{2k^4}{c^2a^3} = 0$$

wegen $n^2a^3 = k^2$, also

$$\Delta\varepsilon = 0. \tag{12}$$

Die Perihelgleichung wird wegen (8) und $p = a(1-e^2)$:

$$\frac{d\tilde{\omega}}{dt} = \frac{na^2\sqrt{1-e^2}}{k^2e}\left\{-S\cos w + T\sin w + \frac{Tr\sin w}{a(1-e^2)}\right\}. \tag{13}$$

Offenbar ist $\Delta\tilde{\omega}$ eine gerade Funktion von e. In der Potenzentwicklung von $\Delta\tilde{\omega}$ wollen wir den Koeffizienten von e^4 schon nicht berechnen; es ist ja $e = 0{,}2$ und auch die Koeffizienten fallen rasch, wenn $\sqrt{1-e^2}$ nicht entwickelt wird, so daß die Größenordnung des hierdurch begangenen Fehlers nicht größer sein kann als 1 Prom. des ganzen Effekts. — Mit Rücksicht auf den analytischen Divisor in (13) haben wir also bei der säkularen Entwicklung von $S\cos w$, $T\sin w$, $Tr\sin w$ die dritte Potenz der Exzentrizität zu berücksichtigen.

Es ist nach (3), (4)

$$< \frac{a^2}{r^2} \cdot \frac{a^3 \cos w}{r^3} >$$

$$= < \{[1 + 2 J_1(e) J_1(e)] + 4 [1 + J_2(2e)] J_1(e) \cos \zeta + 2 [J_1(e) J_1(e) + 2 J_2(2e)] \cos 2\zeta\} \cdot \{[J_0(e) - J_2(e)] \cos \zeta + 2 J_1(2e) \cos 2\zeta\} >$$

$$= 2 [J_0(e) - J_2(e)] [1 + J_2(2e)] J_1(e) + 2 J_1(2e) [J_1(e) J_1(e) + 2 J_2(2e)]$$

$$= 2\left(1 - \frac{3e^2}{8}\right)\left(1 + \frac{e^2}{2}\right)\left(\frac{e}{2} - \frac{e^3}{16}\right) + 2e\left(\frac{e^2}{4} + e^2\right)$$

$$= e\left(1 + \frac{e^2}{8}\right)\left(1 - \frac{e^2}{8}\right) + \frac{5e^3}{2}$$

$$= e\left(1 + \frac{5e^2}{2}\right),$$

woraus nach (9) und wegen $n^2 a^3 = k^2$:

$$< \frac{S_1 \cos w}{e} > = -\frac{k^4 (2 + 3e^2)}{c^3 a^3}. \tag{14}$$

Es ist nach (6), (4)

$$< \frac{\dot{r}^2}{a^2 n^2} \cdot \frac{a^3 \cos w}{r^3} >$$

$$= < 4e^2 \{J_1'(e) J_1'(e) \sin^2 \zeta + J_1'(e) J_2'(2e) \sin \zeta \sin 2\zeta\} \{J_0(e) \cos \zeta + 2 J_1(2e) \cos 2\zeta\} >$$

$$= < 2e^2 \left\{\frac{1}{4} - \frac{\cos 2\zeta}{4} + \frac{e \cos \zeta}{2}\right\} \{\cos \zeta + 2e \cos 2\zeta\} >$$

$$= e^2\left(\frac{e}{2} - \frac{e}{2}\right),$$

woraus nach (9)

$$< \frac{S_2 \cos w}{e} > = 0. \tag{15}$$

Es ist nach (3), (4)

$$< \frac{a^3 \cos w}{r^3} >$$

$$= 2 < J_0(e) J_1(e) \cos^2 \zeta - J_2(e) J_1(e) \cos^2 \zeta + 2 J_1(2e) J_2(2e) \cos^2 2\zeta >$$

$$= J_0(e) J_1(e) - J_2(e) J_1(e) + 2 J_1(2e) J_2(2e)$$

$$= \left(1 - \frac{e^2}{4}\right)\left(\frac{e}{2} - \frac{e^3}{16}\right) - \frac{e^2}{8} \cdot \frac{e}{2} + e^3$$

$$= e\left(\frac{1}{2} + \frac{3e^2}{4}\right),$$

woraus nach (9)

$$< \frac{S_3 \cos w}{e} > = \frac{k^4 \left(1 + \frac{3e^2}{2}\right)}{c^2 a^3}. \tag{16}$$

Aus (9), (14), (15), (16) folgt

$$< -\frac{\sqrt{1-e^2}\, S \cos w}{e} > = \frac{k^4 (1+e^2)}{c^2 a^3}. \tag{17}$$

Es ist nach (5), (6)

$$< \frac{(1-e^2)\, a \dot{r} \sin w}{e\, n\, r^2} >$$

$$= 2(1-e^2)^{3/2} < \{[J_0(e) + J_2(e)] \sin \zeta + 2 J_1(2e) \sin 2\zeta\} \left\{J_1'(e) \sin \zeta + \frac{J_2'(2e)}{2} \sin 2\zeta\right\} >$$

$$= (1-e^2)^{3/2} \{[J_0(e) + J_2(e)]\, J_1'(e) + J_1(2e)\, J_2'(2e)\}$$

$$= \left(1 - \frac{3e^2}{2}\right)\left\{\left(1 - \frac{e^2}{8}\right)\left(\frac{1}{2} - \frac{3e^2}{16}\right) + e^2\right\}$$

$$= \frac{1}{2}\left(1 - \frac{3e^2}{2}\right)\left(1 + \frac{3e^2}{2}\right),$$

woraus nach (10)

$$< \frac{\sqrt{1-e^2}\, T\, r \sin w}{e\, a\, (1-e^2)} > = \frac{k^4 (1+e^2)}{c^2 a^3}. \tag{18}$$

Es ist endlich nach (3), (5), (6)

$$< \frac{(1-e^2) a^3 \dot{r} \sin w}{e\, n\, r^3} >$$

$$= 2(1-e^2)^{3/2} < \{[J_0(e) + J_2(e)] \sin \zeta + 2 J_1(2e) \sin 2\zeta\} \left\{J_1'(e) \sin \zeta + \frac{J_2'(2e)}{2} \sin 2\zeta\right\} \cdot \{1 + 2 J_1(e) \cos \zeta + 2 J_2(2e) \cos 2\zeta\} >$$

$$= (1-e^2)^{3/2} < \left\{\left(\frac{1}{2} + \frac{3e^2}{4}\right) - \frac{3e \cos \zeta}{2} - \left(\frac{1}{2} + \frac{3e^2}{4}\right) \cos 2\zeta\right\} \{1 + e \cos \zeta + e^2 \cos 2\zeta\} >$$

$$= (1-e^2)^{3/2} \left(\frac{1}{2} + \frac{3e^2}{4} - \frac{3e^2}{4} - \frac{e^2}{4}\right)$$

$$= \frac{1}{2}\left(1 - \frac{3e^2}{2}\right)\left(1 - \frac{e^2}{2}\right),$$

woraus nach (10)

$$< \frac{\sqrt{1-e^2}\, T \sin w}{e} > = \frac{k^4 (1-2e^2)}{c^2 a^3}. \tag{19}$$

Setzt man (17), (18), (19) in (13) ein, so ergibt sich

$$\Delta\tilde{\omega} = \frac{6\pi k^2}{c^2 a}. \tag{20}$$

Die übliche Berechnung, nach welcher

$$„\Delta“\,\omega = \frac{6\pi k^2}{c^2 a(1-e^2)}, \tag{21}$$

ist also nicht nur prinzipiell falsch; denn (20) ist bis auf Glieder einschließlich dritter Ordnung exakt. — Ich betone, daß es a priori als ein wahrer Zufall zu betrachten ist, daß die volle und geometrische Apsidenverschiebung (21) in die säkulare und astronomische Perihelstörung (20) übergeht, wenn die Diskriminante des Librationspolynoms gegen Null konvergiert (von den Kreislösungen kann hier unmittelbar nicht die Rede sein); an sich braucht das gestörte Perihel ebensowenig eine „anschauliche Bedeutung“ zu besitzen, wie bei den Kometen die gestörte Exzentrizität[1]). — Für den Merkur folgt aus (20) ein Wert, der eher in die Mitte des Newcombschen $41{,}24'' \pm 2{,}09''$ fällt, als der auf Grund der falschen Formel (21) berechnete Wert $42{,}89''$. — Diese Übereinstimmung zwischen Newcomb und der Relativitätstheorie spricht aber nach Herrn E. Grossmann[2]) nicht für die letztere. — Man beachte, daß bei (8) vorausgesetzt wurde, daß der Planet sich in der Ekliptik der Epoche bewegt.

Vor und nach der Relativitätstheorie wurden manche Gravitationstheorien mit dem Vorhaben aufgestellt, die Anomalien der Planetenbewegung zu erklären, z. B. „Perihelformeln“ abzuleiten. Alle Perihelformeln, die die Exzentrizität wie (21) enthalten, sind falsch in dem Sinne, daß sie aus der Theorie, die sie voraussetzen, wegen $\sqrt{1-e^2}$ nicht folgen können

[1]) Nach den obigen sind die Ausführungen des Herrn E. F. Freundlich (Grundlagen 1916, S. 45) irrtümlich.

[2]) Astron. Nachr. **214**, 41—54, 195—196, 1921.

Bemerkung zu dem Reevesschen Versuch.

Von **Satyendra Ray** in Lucknow, Indien.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 28. April 1925.)

In einer Abhandlung[1]) über die äquivalente Doppelschicht eines Kreisstroms habe ich gezeigt, daß ein Magnetpol, der sich mit der Geschwindigkeit v auf einer Kreisbahn bewegt, äquivalent ist einer dielektrischen Doppelschicht mit einer positiven Ladung auf der einen und einer negativen Ladung auf der anderen Seite. Als eine erste Annäherung wird das Magnetfeld der Erde einem kleinen Magneten zugeschrieben, welcher sich in ihrem Mittelpunkt befindet und im Winkel gegen die Rotationsachse geneigt ist. Jeder Pol m liefert uns eine äquivalente Doppelschicht von der Gesamtladung e, die durch die Gleichung $e = AKvm$ gegeben ist, wo K die Dielektrizitätskonstante, A einen konstanten Zahlenfaktor und v die lineare Geschwindigkeit der Ladung m bedeutet. In Anbetracht der Neigung der Magnetachse zur Rotationsachse der Erde sind die Werte von v für den Nord- und Südpol der magnetischen Erde verschieden, so daß wir durch die Erdrotation ein resultierendes elektrisches Dipolfeld erhalten würden. Mit anderen Worten, das elektrische Erdfeld würde statt radial parallel zum magnetischen Erdfeld sein. Wenn der Pol in der nördlichen Halbkugel einen größeren Kreis beschreibt als der Pol in der südlichen Halbkugel, würden wir eine negative Ladung in der nördlichen und eine positive Ladung in der südlichen Halbkugel haben.

Dies ist vielleicht weniger absurd, als es auf den ersten Blick erscheinen mag. Schweidler und Kohlrausch geben in dem Kapitel über atmosphärische Elektrizität im Graetzschen Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus eine Kurve wie Fig. 1 für die Abnahme des Potentialgradienten mit der Höhe. Mit einem radialen, von der negativen Ladung an der Erdoberfläche herrührenden Felde würde die Kurve parallel zur y-Achse sein müssen.

In der südlichen Halbkugel fand Rudge[2]) in Bloemfontein in Südafrika eine positive Ladung an der Erdoberfläche. Inbezug auf die „angenommene elektrische Ladung“ der Erde schreibt Prof. L. A. Bauer:

[1]) Phil. Mag. (6) **39**, 134, 1920.

[2]) Vgl. Phil. Mag. (6) **23**, 137, 1912; auch die Kritik von Karl Bergwitz und die Erwiderung von Rudge, Phil. Mag. **26**, 376 und 800, 1913.

„It may be pointed out that the value of the surface density of the Earth's assumed negative charge, as deduced from the potential gradient measurements, is subject to a geographical variation of a least 50 per cent. The average value is -3.10^{-4} E. S. U. At Kew Observatory, England, or is about three times the average value, and according to the observations made at Sobral, Brazil, by Mr. Andrews Thomson, of the Department of Terrestrial Magnetism, May-June 1919, it is about one-sixth of the average value. When σ is subject to such large geographic variations, the question may be raised, whether the surface charge may not at place vanish and at other places have reversed sign, even under normal conditions. It may further be recalled that the measurements of the horizontal electric currents in the Earths crust, have not yet been brought into harmony, quantitatively, with such horizontal currents as might be indicated by variations in the values of σ".

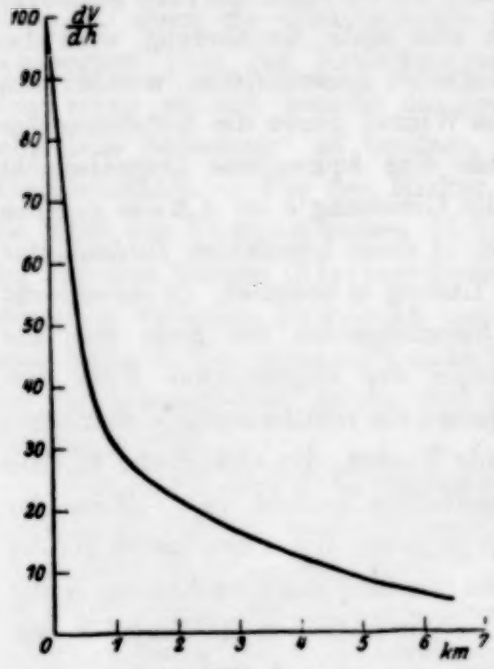


Fig. 1.

Sicherlich ist das Feld nahe der Erdoberfläche durch „Kontaktpotentiale", sowie auch durch Körperladungen von Dampf- und Staubwolken gestört und man muß erwarten, daß sich der wahre Charakter des elektrischen Feldes erst in größeren Höhen offenbart. Die Gegenwart von Ionen in der Atmosphäre ist experimentell nachgewiesen. Irgend ein elektrisches Feld würde einen Konvektionsstrom dieser Ionen in den bezüglichen Richtungen hervorrufen. Wenn das Nordlicht als eine solche elektrische Entladung angesehen werden könnte, so würde ihr mit den magnetischen Kraftlinien paralleler Verlauf die Existenz eines elektrischen Dipolfeldes parallel zum magnetischen Felde der Erde anzeigen. Das Nordlicht wird im allgemeinen als aus Strömen von Elektronen oder α-Partikeln, die von der Sonne herkommen, bestehend erklärt. Es ist jedoch merkwürdig, daß sowohl die Strahlen der Sonnenkorona als auch die Strahlen des irdischen Nordlichts, welche Anfang und Ende der Strömung bilden, den Linien der magnetischen Kraft folgen sollten, wenn sie sich im rechten Winkel zu ihnen bewegen würden. Die Überein-

stimmung der Richtung der Nordlichtstrahlen mit den magnetischen Kraftlinien ist in der Tat sehr gut. Die Differenz ist schwerlich mehr als $1{,}27^{0}$[1]).

Slipher und Lord Rayleigh haben durch Spektrogramme das Bestehen eines dauernden Nordlichts, auch eines solchen in sehr niedrigen Breiten nachgewiesen. Hieraus entsteht dann naturgemäß die Frage, ob die Richtung der Nordlichtstrahlen auch parallel zu den magnetischen Kraftlinien oder senkrecht dazu ist.

Daß die Strahlen der Sonnenkorona in der Nähe des Äquators den magnetischen Kraftlinien folgen, darüber vergleiche man die Versuche von Birkeland mit magnetisierten Kugelkathoden (Fig. 247 und 253).

Durch solche Beobachtungen scheint die Existenz eines elektrischen Dipolfeldes streng bewiesen und die Versuche Reeves', die in Spitzbergen, Kamerun, Arizona und an anderen Orten wiederholt sind, können als ein Nachweis der Horizontalkomponente des elektrischen Dipolfeldes der Erde dienen, insbesondere wenn die auf der Gravitation oder dem Magnetismus gegründeten Erklärungen der Erscheinung als unzulänglich erkannt sind.

---

[1]) L. Vegard, Results of Northlight Investigations, etc. Phil. Mag. (6) **42**, 47, 1921.

Bemerkung zur Gittertheorie der Piezoelektrizität.

Von **Gustav Heckmann** in Göttingen.

(Eingegangen am 27. Juni 1925.)

Berichtigung eines formalen Irrtums in Borns gittertheoretischer Darstellung der Piezoelektrizität der Kristalle.

Nach der Bornschen Darstellung[1]) kann in einem Kristall ein elektrisches (Dipol- oder Quadrupol-) Moment durch elastische Deformation nur dann erzeugt werden, wenn mit der elastischen Deformation eine „innere Verrückung" der verschiedenen Ionengitter gegeneinander gekoppelt ist. Das ist nur bei denjenigen Kristallen der Fall, welche die Cauchyschen Relationen zwischen den Elastizitätskonstanten nicht befriedigen. Es ist aber anschaulich klar, daß ein Kristall, der im undeformierten Zustand ein elektrisches Moment besitzt, bei einer elastischen Deformation, z. B. allseitiger Kompression, ein Zusatzmoment bekommt, da sich mit den Kristalldimensionen auch das Moment ändert. Es ist dazu keine innere Verrückung $\mathfrak{u}_k$ [definiert durch Gleichung (28) bei Born] notwendig. Alle Kristalle haben z. B. ein Quadrupolmoment, dessen Tensorellipsoid bei den symmetrischen wie NaCl, CsCl, ZnS usw. allerdings in eine Kugel degeneriert. Wird aber NaCl längs einer Würfelkante gedehnt (ohne relative Verrückung der beiden Ionengitter), so erhält der Kristall ein Quadrupolmoment im eigentlichen Sinne. Diese tensorielle Piezoelektrizität der symmetrischen Kristalle ist in Borns Darstellung nicht enthalten. Der Fehler liegt in einem zu engen Ansatz der elektrischen Momente pro Volumeneinheit

$$\mathfrak{p} = \frac{1}{N\Delta} \sum_k e_k \sum_l \mathfrak{r}_k^l \qquad \text{(Dipol)}$$

$$M_{xy} = \frac{1}{2N\Delta} \sum_k e_k \sum_l x_k^l\, y_k^l \qquad \text{(Quadrupol)}$$

(N Anzahl der Zellen) für den nach Gleichung (28) homogen verzerrten Kristall. Für diesen betragen die Momente

$$\mathfrak{p}_x = \mathfrak{p}_x^0 + \frac{1}{\Delta} \sum_k e_k \mathfrak{u}_k + \sum_y \mathfrak{p}_y^0 u_{xy}$$

$$M_{xy} = M_{xy}^0 + \frac{1}{2\Delta} \sum_k e_k (x_k \mathfrak{u}_{ky} + y_k \mathfrak{u}_{kx}) + \sum_z (M_{xz}^0 u_{yz} + M_{yz}^0 u_{xz})$$

[1]) M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, Leipzig, B. G. Teubner, 1923; Enzyklop. d. math. Wiss. V, **25**, §§ 10 bis 13.

statt der Gleichungen (65) bzw. (79) bei Born. Geht man mit diesen Ausdrücken in die Wechselwirkungsenergie

$$\sum_x \frac{\partial \varphi}{\partial x} \mathfrak{p}_x + \sum_{xy} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} M_{xy}$$

eines äußeren elektrischen Feldes (Potential φ) mit den Kristalldeformationen ein, so ergeben sich die Erscheinungen der Piezoelektrizität und Elektrostriktion. Die Änderungen beziehen sich auf die tensorielle Piezoelektrizität aller Kristalle sowie auf die vektorielle Piezoelektrizität der Kristalle mit Dipolmoment. Da beide Erscheinungen kein praktisches Interesse haben, soll die Mitteilung der abgeänderten Formeln einer späteren zusammenfassenden Darstellung von Herrn Prof. Born vorbehalten bleiben.

Berichtigung zur Arbeit von N. Seljakow, „Eine röntgenographische Methode zur Messung der absoluten Dimensionen einzelner Kristalle in Körpern von feinkristallinischem Bau“ [1]).

Von **N. Seljakow** in Leningrad.

(Eingegangen am 16. Juni 1925.)

In die in der Überschrift genannte Arbeit hat sich ein ärgerlicher Fehler eingeschlichen, welcher beim Umschreiben der Arbeit entstanden und bei dem Lesen der Korrektur vom Verfasser unbemerkt geblieben ist.

In den endgültigen Formeln auf S. 443 und S. 444 muß nämlich statt des Faktors

$$\frac{1}{D\cos\frac{\Theta_0}{2}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{M a\cos\frac{\Theta_0}{2}}$$

der Faktor

$$\frac{\lambda}{D\cos\frac{\Theta_0}{2}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\lambda}{M a\cos\frac{\Theta_0}{2}}$$

stehen.

[1]) N. Seljakow, ZS. f. Phys. **31**, 439, 1925.

Über das thermische Gleichgewicht zwischen Quantenatomen und Hohlraumstrahlung.

Von **P. Jordan** in Göttingen.

(Eingegangen am 8. Juli 1925.)

Die bekannten Einsteinschen Wahrscheinlichkeitsgesetze für die Wechselwirkung von Strahlung und Materie bedürfen einer Abänderung, wenn für die materiellen Atome die neue Statistik von Bose und Einstein angenommen wird. Es wird gezeigt, daß man durch eine einfache und sehr natürliche Abänderung dieser Wahrscheinlichkeitsgesetze das thermische Gleichgewicht in der gewünschten Form erhalten kann.

Nachdem Bose[1]) eine sehr durchsichtige neuartige statistische Ableitung der Planckschen Formel gegeben hatte, hat Einstein[2]) es unternommen, die von Bose gebrauchten statistischen Prinzipien auch auf das ideale Gas anzuwenden. Die Einsteinsche Statistik verfährt folgendermaßen: Der makroskopische Zustand ist gegeben durch die Anzahlen n_s von Lichtquanten bzw. idealen Atomen, die in ein gewisses, durch eine bestimmte Energie zwischen E_s und $E_s + \Delta E_s$ bestimmtes Elementargebiet s ($= 1, 2, \ldots$) fallen. Die gleichwahrscheinlichen Komplexionen sind gegeben durch die Besetzungszahlen der einzelnen Zellen (der Größe h^3), in die der Phasenraum geteilt ist. Ist also z_s die Zahl der Zellen im Elementargebiet s, so ist die Wahrscheinlichkeit eines makroskopischen Zustands n_s gegeben durch

$$W = \prod_s \binom{n_s + z_s - 1}{n_s},$$

woraus

$$S = k \log W = k \{(n_s + z_s) \log (n_s + z_s) - n_s \log n_s - z_s \log z_s\}$$

und für das Gleichgewicht

$$n_s = \frac{z_s}{e^{\alpha + \beta E_s} - 1} \tag{1}$$

folgt, wobei α und β durch die Nebenbedingungen

$$\sum_s n_s = N, \tag{2a}$$

$$\sum_s n_s E_s = \overline{E} \tag{2b}$$

---

[1]) S. N. Bose, ZS. f. Phys. **27**, 384, 1924.

[2]) A. Einstein, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1924, S. 261; 1925, S. 3, 8.

bestimmt sind. Man erhält im Gleichgewicht

$$S = k\{-\sum_s z_s \log(1 - e^{-\alpha-\beta E_s}) + \alpha N + \beta \overline{E}\}.$$

Durch Betrachtung einer isopyknischen Erwärmung erhält man

$$d\overline{E} = T\,dS = kT\left\{\sum_s \frac{z_s\, d(\alpha + \beta E_s)}{1 - e^{\alpha+\beta E_s}} + N\,d\alpha + d(\beta \overline{E})\right\} = kT\,dE,$$

also

$$\beta = \frac{1}{kT}. \tag{3}$$

Die Größe α hängt im allgemeinen in transzendenter Weise mit der Temperatur zusammen. Die Energie E einer einzelnen Partikel ist

$$E = c\sqrt{m_0 c^2 + p_x^2 + p_y^2 + p_z^2},$$

und somit wird

$$z_s = \frac{4\pi V}{c^2 h^3}\left(\frac{E_s^2}{c^2} - m_0 c^2\right)^{1/2} E_s \Delta E_s, \tag{4}$$

wenn V das Volumen der Gasmenge ist. Für die Hohlraumstrahlung ist $m_0 = 0$ und ferner fällt (2 a) fort, was den Fortfall von α in (1) bewirkt. Man muß jedoch in diesem Falle das nach (4) bestimmte z_s noch mit zwei multiplizieren, um das richtige Ergebnis zu erhalten. Bose hat vermutet, daß diese Verdopplung mit den verschiedenen Polarisationsmöglichkeiten der Strahlung zusammenhänge.

Wir wollen nun die gleichzeitige Anwesenheit von Strahlung und etwa von freien Elektronen in einem Hohlraum betrachten. Sofern nicht etwa Elektronen auftreten, die nahezu Lichtgeschwindigkeit besitzen, ergibt sich keine Interferenz zwischen den Lichtwellen und den Wellen, die nach de Broglie den Elektronen zugeordnet sind[1]); es kann dann die Formel (1) sowohl für die Elektronen, als auch — unter Streichung von α — für die Strahlung (Plancksche Formel!) angewandt werden. Die Wahrscheinlichkeitsgesetze für die Wechselwirkung von Strahlung und Elektronen, wie sie zur Aufrechterhaltung des thermischen Gleichgewichtes nötig sind, hat Pauli[2]) im Anschluß an Einsteins grundlegende Untersuchungen entwickelt für den Fall, daß für das Elektronengas die klassische Statistik angenommen wird. Es ergibt sich die Frage, wie die Paulischen Annahmen abzuändern sind, wenn die Einsteinsche Gastheorie zugrunde gelegt wird.

---

[1]) Vgl. hierzu die zitierten Arbeiten von Einstein.

[2]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **18**, 272, 1923; **22**, 261, 1924.

Bekanntlich sind die Paulischen Annahmen die folgenden. Der Impuls des Elektrons vor bzw. nach dem Elementarprozeß sei $\mathfrak{G}^*$, $\mathfrak{G}$, der des Lichtquants Γ^*, Γ; Energien des Elektrons seien U^*, U, des Quantums E^*, E. Der Prozeß kann beschrieben werden durch $\mathfrak{G}^*$, Γ^* und die Polarwinkel θ, φ von $\mathfrak{G}_0$ relativ zu $\mathfrak{G}_0^*$, wo $\mathfrak{G}_0^*$, $\mathfrak{G}_0$ die Werte von $\mathfrak{G}^*$, $\mathfrak{G}$ in dem durch $\mathfrak{G}_0^* + \Gamma_0^* = \mathfrak{G}_0 + \Gamma_0 = 0$ festgelegten „Normalkoordinatensystem“ sind. Die Wahrscheinlichkeit W^* eines Prozesses, bei dem $\mathfrak{G}^*$, Γ^*, θ, φ in

$$d\mathfrak{G}^* = d\mathfrak{G}_x^* d\mathfrak{G}_y^* d\mathfrak{G}_z^*, \quad d\Gamma^* = d\Gamma_x^* d\Gamma_y^* d\Gamma_z^*, \quad d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$$

liegen, soll proportional mit der Anzahl $dN^* = N^* d\mathfrak{G}^*$ von Elektronen in $d\mathfrak{G}^*$ sein. W^* ist vollständig gegeben durch

$$W^* = N^* . B\, \varrho_\nu^* (\alpha \nu^3 + \varrho_\nu) \frac{d\mathfrak{G}^*}{U^*} \frac{d\Gamma^*}{E^*} d\Omega; \quad \alpha = \frac{8\pi h}{c^3}, \tag{5}$$

entsprechend für den inversen Prozeß:

$$W = N . B\, \varrho_\nu (\alpha \nu^{*3} + \varrho_\nu^*) \frac{d\mathfrak{G}}{U} \frac{d\Gamma}{E} d\Omega. \tag{5'}$$

Da nun nach Pauli

$$\frac{d\mathfrak{G}^*}{U^*} = \frac{d\mathfrak{G}}{U}, \quad \frac{d\Gamma^*}{E^*} = \frac{d\Gamma}{E}$$

ist, so ergibt die Gleichgewichtsbedingung $W^* = W$:

$$\frac{N^*}{N} \cdot \frac{\alpha \frac{\nu^3}{\varrho_\nu} + 1}{\alpha \frac{\nu^{*3}}{\varrho_\nu^*} + 1} = 1, \tag{6}$$

und das ist erfüllt, wenn das Plancksche Gesetz

$$\varrho_\nu = \frac{\alpha \nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{7}$$

gilt und entsprechend der klassischen Statistik

$$\frac{N^*}{N} = e^{-\frac{U^* - U}{kT}} \tag{8}$$

angenommen wird; denn es ist $U^* - U = h(\nu - \nu^*)$.

In welcher Weise man nun die Paulische Annahme (5) abändern muß, wenn man statt (8) eine Verteilung

$$N^* = \frac{A^*}{e^{a + \frac{U^*}{kT}} - 1}, \quad N = \frac{A}{e^{a + \frac{U}{kT}} - 1} \tag{9}$$

entsprechend (1) zugrunde legt[1]), ist durch folgende Überlegung zu finden. Die (durch V dividierten) Größen N^*, N sind als Strahlungsdichten der nach de Broglie den Elektronen zugeordneten Wellenstrahlung anzusehen (bis auf einen noch von der Frequenz abhängigen Normierungsfaktor). Die Elementarakte der Zerstreuung können wir nicht nur als Zerstreuung von Lichtstrahlung an materiellen Korpuskeln, sondern auch als Zerstreuung von Materiestrahlung an korpuskularen Lichtquanten betrachten; es wird deshalb dies Wahrscheinlichkeitsgesetz symmetrisch in bezug auf die Dichten ϱ_ν^*, ϱ_ν der Frequenzen ν^*, ν des Lichtquantes vor und nach dem Prozeß einerseits und die Dichten N^*, N der Frequenzen bzw. Zustände $\mathfrak{S}^*$, $\mathfrak{S}$ des Atoms vor und nach dem Prozeß andererseits sein müssen. Das ergibt folgenden Ansatz:

$$W^* = N^*(A+N)\,.\,B\,\varrho_\nu^*(\alpha\nu^3+\varrho_\nu)\,\frac{d\,\mathfrak{S}^*}{U^*}\,\frac{d\,\Gamma^*}{E^*}\,d\,\Omega, \tag{10}$$

$$W = N(A^*+N^*)\,.\,B\,\varrho_\nu(\alpha\nu^{*3}+\varrho_\nu^*)\,\frac{d\,\mathfrak{S}}{U}\,\frac{d\,\Gamma}{E}\,d\,\Omega. \tag{10'}$$

Die Gleichgewichtsbedingung $W^* = W$ oder

$$\frac{\dfrac{A}{N}+1}{\dfrac{A^*}{N^*}+1}\cdot\frac{\alpha\dfrac{\nu^3}{\varrho_\nu}+1}{\alpha\dfrac{\nu^{*3}}{\varrho_\nu^*}+1}=1 \tag{11}$$

ist dann mit (9) und (7) wirklich erfüllt.

Physikalisch enthält (10) die merkwürdige Behauptung, daß die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten eines Quantensprunges nicht nur von der Anzahl der im Ausgangszustand vorhandenen Atome, sondern auch von der Anzahl der im Endzustand vorhandenen Atome abhängig ist. Bei großer Masse der Atome oder hoher Temperatur wird diese letztere Abhängigkeit jedoch quantitativ unwesentlich. Wird in einem der Faktoren in (11) die 1 vernachlässigt, so erhält man die Maxwellsche Verteilung für die Atome bzw. die Wiensche für die Strahlung.

Diese Betrachtungen führen auch zur Beantwortung der Frage, welche Wahrscheinlichkeiten für „Stöße“ der Gasatome untereinander angenommen werden müssen, damit keine Störung des Gleichgewichtes eintritt. Bezeichnen wir mit $\mathfrak{S}^*$, $\mathfrak{S}_1^*$ die Impulse der beteiligten Atome vor, mit $\mathfrak{S}$, $\mathfrak{S}_1$ nach dem Stoß, so ist nach den klassischen Vorstellungen

---

[1]) Übrigens ist hier offenbar $A^* = A = Vh^{-3}$.

die Stoßwahrscheinlichkeit proportional mit $N^* d\mathfrak{G}^*$ und $N_1 d\mathfrak{G}_1^*$ und entsprechend für den inversen Prozeß:

$$W^* = N^* N_1^* . B \frac{d\mathfrak{G}^*}{U^*} \frac{d\mathfrak{G}_1^*}{U_1^*} d\Omega, \tag{12}$$

$$W = N N_1 . B \frac{d\mathfrak{G}}{U} \frac{d\mathfrak{G}_1}{U_1} d\Omega; \tag{12'}$$

aus $W^* = W$ folgt also

$$N^* N_1^* = N N_1,$$

und das ist mit (8) wirklich erfüllt, da $U^* + U_1^* = U + U_1$ ist. Die Funktion B kann z. B. durch die Annahme festgelegt werden, daß die Atome sich (im Grenzfall der klassischen, nichtrelativistischen Mechanik) wie starre Kugeln verhalten sollen[1]). Für die Einsteinsche Statistik ist (12), (12') zu ersetzen durch

$$W^* = N^* N_1^* (A + N)(A_1 + N_1) . B \frac{d\mathfrak{G}^*}{U^*} \frac{d\mathfrak{G}_1^*}{U_1^*} d\Omega, \tag{13}$$

$$W = N N_1 (A^* + N^*)(A_1^* + N_1^*) . B \frac{d\mathfrak{G}}{U} \frac{d\mathfrak{G}_1}{U_1} d\Omega, \tag{13'}$$

in vollkommener Analogie zu den Formeln (10), (10') des Comptoneffekts. Man sieht, daß dann das Gleichgewicht ungestört bleibt. Diese Bemerkung scheint deshalb von Wichtigkeit, weil sie die Möglichkeit eröffnet, nicht nur das Gleichgewicht, sondern auch beliebige Bewegungen usw. im entarteten Gase in Analogie zur klassischen kinetischen Gastheorie zu behandeln[2]). Vorauszusetzen ist lediglich die Inkohärenz der zugeordneten de Broglieschen Strahlung.

Endlich betrachten wir noch den Fall, daß die Gasatome nicht nur mit verschiedener translatorischer Energie, sondern auch in mehreren Quantenzuständen mit verschiedener innerer Energie auftreten können. Der Austausch zwischen den verschiedenen Quantenzuständen kann durch die einfache Absorption und Emission eines einzelnen Quantums oder auch allgemein durch Prozesse erfolgen, an denen sich beliebig viele Lichtquanten beteiligen. Unter Zugrundelegung der gewöhnlichen Statistik für die Atome haben Einstein und Ehrenfest[3]) das allgemeine Wahr-

---

[1]) Dem Umstande, daß dann W^*, W bei großer Gasdichte nicht mehr exakt die Form (12), (12') haben, entspricht die Tatsache, daß das Gas sich dann nicht mehr ideal verhält.

[2]) Eine Unterbrechung der inneren Reibung unter der Annahme (13) soll an anderer Stelle ausgeführt werden.

[3]) A. Einstein und P. Ehrenfest, ZS. f. Phys. **19**, 301, 1923.

scheinlichkeitsgesetz für solche Prozesse angegeben. Wenn wir auch hier die „Maxwellsche" Verteilung $N = Ce^{-\frac{U}{kT}}$, wo U die gesamte (translatorische und innere) Energie des Atoms bezeichnet, ersetzen durch

$$N = \frac{A}{e^{a+\frac{U}{kT}} - 1},$$

so zeigt sich, daß auch hier die einzige Änderung, welche an dem allgemeinen Gesetz von Einstein und Ehrenfest vorzunehmen ist, in dem Ersatz einer Proportionalität mit N^* bzw. N durch eine Proportionalität mit $N^*(A + N)$ bzw. $N(A^* + N^*)$ besteht[1]). Dabei beziehen sich N^*, N wieder auf Anfangs- und Endzustand des Atoms. Entsprechend dem Ansatz (13) ist nun auch sofort anzugeben, wie die Wahrscheinlichkeiten für Stoßanregungen (Stöße erster und zweiter Art) in Rücksicht auf die Gasentartung abzuändern sind.

Endlich können diese Überlegungen auch angewandt werden auf die im Anschluß an Arbeiten verschiedener Forscher von Dirac[2]) allgemein behandelten Elementarprozesse, bei denen sich außer beliebig vielen Quanten auch beliebig viele materielle Partikel beteiligen, welche dabei beliebige Anregungen, Dissoziationen, Verbindungen, Ionisierungen usw. erleiden können. Dabei ist die Kenntnis der Gleichgewichtsverteilung in einem Gemisch verschiedener Gase erforderlich. Auf diese Fragen soll in einer nachfolgenden Note eingegangen werden.

Zum Schluß sei noch auf folgendes hingewiesen. Werden Lichtquanten und freie Elektronen in einen Hohlraum mit spiegelnden Wänden gebracht, und wird angenommen, daß nur vermittelst Comptoneffekt eine Wechselwirkung zwischen den Partikeln stattfinden kann, so wird die vorgegebene Anzahl der Lichtquanten unverändert bleiben und das Plancksche Gesetz im allgemeinen nicht hergestellt werden können[3]). Den wahrscheinlichsten unter dieser Bedingung zu erreichenden Zustand erhalten wir nach der Boseschen Statistik, wenn wir die Neben-

---

[1]) Allerdings ist diese einfache Annahme nur dann als berechtigt anzusehen, wenn die Differenzen der Energien bzw. Ruhmassen der verschiedenen Anregungszustände groß genug sind, um eine Interferenz der verschiedenen Atomzustände zu verhindern.

[2]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 581, 1924.

[3]) Auf diesen Umstand ist auch W. Bothe, ZS. f. Phys. **23**, 214, 1924, aufmerksam geworden.

bedingung (2a) nicht fortlassen, so daß in (1) das a stehen bleibt. Die Strahlungsformel wird

$$\varrho_\nu = \frac{\alpha \nu^3}{e^{a+\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad a = a(T).$$

Man sieht nun unmittelbar aus (6) bzw. (11), daß nach den Paulischen bzw. den abgeänderten Paulischen Wahrscheinlichkeitsgesetzen wirklich diese Strahlungsverteilung mit den Elektronen im Gleichgewicht ist. (Sie ist, wie man aus der Einstein-Ehrenfestschen Formel sehen kann, allgemein dann mit der Materie im Gleichgewicht, wenn bei jedem Elementarprozeß die Anzahl der Quanten unverändert bleibt.) Anders ausgedrückt: Die Bose-Einsteinsche Statistik liefert auch in diesem Falle in richtiger Weise den Ausdruck für ϱ_ν, welcher von den Paulischen (Einstein-Ehrenfestschen) bzw. den abgeänderten Wahrscheinlichkeitsgesetzen verlangt wird. Dieser Umstand scheint geeignet, das Vertrauen zu dieser Statistik weiter zu verstärken.

Herrn Prof. Born möchte ich für seine freundlichen Ratschläge auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen. Ferner habe ich Herrn Prof. Einstein zu danken für die liebenswürdige Anteilnahme, welche er dieser Arbeit entgegenbrachte.

Messung der Intensitätsverhältnisse von Dubletten von Alkalimetallen in der Hauptserie.

Von **F. W. Oudt** in Utrecht.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

(Eingegangen am 20. Juli 1925.)

Gemessen ist das Intensitätsverhältnis von Rb- und Cs-Dubletten in der Hauptserie. Das Verhältnis der Rb-Dubletten in der Bunsenflamme ist 1:2, während das Verhältnis des zweiten Cs-Dubletts im Leuchtgas-Luftgebläse sehr schwankt. Dies Verhältnis ist im Bogen 1:2.

Die Absorptionsmessungen von Füchtbauer und von Hofmann[1]) über das Intensitätsverhältnis von Cs-Dubletten veranlaßten uns zu einer Untersuchung der Intensitätsverhältnisse der Alkalidubletten in der Hauptserie. Diese Messungen in der Hauptserie bieten infolge der Selbstumkehrung große Schwierigkeiten. Mittels der Aufstellung, die von Frl. Bleeker und Herrn Bongers[2]) für Flammenspektren benutzt ist, haben wir das Intensitätsverhältnis der folgenden Rb-Dubletten in der Bunsenflamme gemessen. Andere Messungen sind nach einer von Ornstein und Burger ausgearbeiteten Methode angestellt worden.

$$\left.\begin{array}{ll} 1s-3p_1 & \lambda = 4202\ \text{Å} \\ 1s-3p_2 & \lambda = 4215\ \text{Å} \end{array}\right\}$$

$$\left.\begin{array}{ll} 1s-4p_1 & \lambda = 3587\ \text{Å} \\ 1s-4p_2 & \lambda = 3591\ \text{Å} \end{array}\right\}$$

Hierfür ist gefunden:

$$\left.\begin{array}{l} 1s-3p_1 \\ 1s-3p_2 \end{array}\right\} \text{Intensitätsverhältnis} \left\{\begin{array}{l} 100:48{,}5 \\ 100:52 \\ 100:42 \\ 100:50 \end{array}\right.$$

$$\left.\begin{array}{l} 1s-4p_1 \\ 1s-4p_2 \end{array}\right\} \text{Intensitätsverhältnis} \left\{\begin{array}{l} 100:46 \\ 100:45 \end{array}\right.$$

Nach Füchtbauer müßte man bzw. für diese Dubletten 100:33 und 100:25 erwarten.

Im Leuchtgas-Luftgebläse ist ferner das Cs-Dublett

$$\left.\begin{array}{ll} 1s-3p_1 & \lambda = 4555 \\ 1s-3p_2 & \lambda = 4593 \end{array}\right\}$$

untersucht worden.

---

[1]) Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914.
[2]) ZS. f. Phys. **27**, 195, 1924.

Die Ergebnisse schwankten sehr und waren nicht reproduzierbar. Für dies Dublett sind die folgenden Werte erhalten worden:

100 : 34 100 : 22 100 : 21	sehr starke Konzentration	100 : 32 100 : 37	Konzentration 1 bis 5
100 : 33 100 : 46 100 : 48	Konzentration 1 bis 10	100 : 38 100 : 35	Konzentration 1 bis 60

Vielleicht hat man es hier mit einem Effekt der anomalen Dispersion nach Julius zu tun.

Dasselbe Dublett ist auch im Bogen mit folgendem Resultat gemessen:

$1s - 3p_1$ $1s - 3p_2$	$\lambda = 4555$ $\lambda = 4593$	Intensitätsverhältnis	100 : 53 100 : 50 100 : 57 100 : 60 100 : 47 100 : 53

Dorgelo gibt in seiner Utrechter Dissertation für diese Linie

100 : 54 bis 56
100 : 53 bis 48.

Wenn man diese Resultate in Verbindung mit den Messungen eines K-Dubletts von Frerichs[1]) betrachtet, so scheint es nun wohl sicher zu sein, daß das Verhältnis für die Dubletten der Alkalimetalle in der Hauptserie 1 : 2 ist.

---

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 305—310, 1925, Nr. 1/4.

Intensitätsverhältnisse einiger Interkombinationslinien.

Von **T. Bouma** in Utrecht.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

(Eingegangen am 20. Juli 1925.)

Es sind die Intensitäten einiger Interkombinationslinien angegeben (Pd). Mit wachsender Seriennummer zeigen sie eine deutlich schnellere Abnahme als die Singulettlinien.

Im Utrechter Institut sind orientierende Intensitätsmessungen der Interkombinationslinien ausgeführt worden. Zuerst wurden Interkombinationslinien von Quecksilber mit benachbarten Singulettlinien verglichen, und zwar:

5789,7	$1P-2d_3$	4343,6	$1P-3d_3$	3903,6	$1P-4d_3$
5769,6	$1P-2d_2$	4339,2	$1P-3d_2$	3901,9	$1P-4d_2$
5790,7	$1P-2D$	4347,5	$1P-3D$	3906,4	$1P-4D$

Für die Linien 5769,6 und 5790,7 wurde nach der Methode von Moll und Burger[1]) ein Intensitätsverhältnis 1 : 1 gefunden.

Die Linien 4339,2 und 4347,5 wurden mittels eines Gitters in dritter Ordnung gemessen. Die Methode der Intensitätsmessung war die übliche des Utrechter Instituts: mittels Rauchgläsern wurden die Linien in bekanntem Verhältnis abgeschwächt. Die Platte wurde mit dem Mollschen Mikrophotometer ausphotometriert, und auf gewöhnlicher Weise die Schwärzungskurve der Platte gebildet.

Die Intensitäten der Linien 3901,9 und 3906,4 wurden nicht mittels Rauchgläsern, sondern nach der von Ornstein und Burger angegebenen Methode der veränderlichen Spaltbreite in erster und zweiter Ordnung gemessen. Nach dieser Methode wird ein kontinuierliches Spektrum bei verschiedenen Spaltbreiten und gleicher Belichtungszeit photographiert. Die Intensitäten verhalten sich dann wie die Spaltbreiten. Auf diese Weise wird die Schwärzungskurve gebildet. Die fehlenden Linien $1P - nd_3$ waren für die Intensitätsmessung zu schwach und zu diffus.

Als Resultat der Messungen ergab sich für die Linien 5769,7 und 5790,7 ein Verhältnis 100 : 100; für die Linien 4339,2 und 4347,5 ein

[1]) W. J. H. Moll und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **32**, 575, 1925.

Verhältnis 42 : 100 und für die Linien 3901,6 und 3906,4 ein Verhältnis 24 : 100. Diese Interkombinationslinien zeigen also mit zunehmender Laufzahl eine deutlich schnellere Intensitätsabnahme als die Singulettlinien.

Es ist also nicht erlaubt, die untersuchten Liniengruppen

$$\left.\begin{array}{l} 1P - nd_3 \\ 1P - nd_2 \\ 1P - nD \end{array}\right\}$$

als ein Multiplett zu betrachten.

Über eine ernstliche Schwierigkeit in der Bestimmung der Zahl der vom Bohrschen Atom ausgestrahlten Schwingungen.

Von **R. K. Chaturvedi** in Lucknow (Indien).

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 8. Juni 1925.)

Nach den Voraussetzungen, auf welchen die Bohrsche Lehre aufgebaut ist, wissen wir, daß ein Elektron, das sich auf einer Kreisbahn um den Kern eines Atoms bewegt, keine strahlende Energie ausgibt und daß das Elektron sich nur auf gewissen Kreisen mit einem bestimmten Radius im Gleichgewichtszustand befindet; ferner daß das Elektron, wenn es sich gegen den zentralen Kern bewegt und dabei von einer Kreisbahn mit größerem Radius auf eine solche mit kleinerem Radius überspringt, hierbei Energie verliert, welche in der Form monochromatischen Lichtes ausgesandt wird.

Wir betrachten ein System, das aus einem positiven Kern besteht, um welchen Elektronen auf Bohrschen Ringen kreisen; die Radien dieser Ringe sind proportional $1^2, 2^2, 3^2, \ldots n^2 \ldots$. In Analogie zum Keplerschen Gesetz sind die Quadrate der Umlaufzeiten der verschiedenen Elektronen proportional der dritten Potenz der Quadratwurzeln aus den Radien der Kreise, d. h. sie sind proportional $1^3, 2^3, 3^3, \ldots n^3, \ldots$

Wenn nun ein Elektron von einem Kreise mit dem Radius r_{n+1} auf einen Kreis mit dem Radius r_n springt, so strahlt es dabei Wellen von der Periode T'_n aus, welche zwischen T_{n+1} und T_n liegt; dabei bedeuten T_{n+1} und T_n die Schwingungsperioden des Elektrons auf den Kreisen mit den Radien r_{n+1} und r_n. Ist t die Zeit, welche das Elektron gebraucht, um vom Kreise r_{n+1} auf den nächstinneren Kreis r_n zu springen, soll es unsere Aufgabe sein, das Verhältnis t/T'_n zu bestimmen, welches die Zahl der während der Zeit t ausgestrahlten Schwingungen sein würde. t/T_n würde uns offenbar eine obere Grenze dieser Zahl ergeben.

Die erste Schwierigkeit, welche einem gleich am Anfang begegnet, besteht darin, sich vorzustellen, daß ein Elektron P, das sich längs eines Kreises r_{n+1} bewegt, seine eigene Bahn infolge eines ihm erteilten Impulses verläßt, sich der nächstinneren Kreisbahn nähert und dann auf dieser neuen Bahn mit der ihr eigenen Geschwindigkeit auszulaufen beginnt. Aus der elementaren Dynamik kennen wir die Tatsache, daß wenn das Elektron einen Impuls erleidet, es seine Bahn ändert und nun den

Kern in einer anderen Bahn, einem Kegelschnitt (Ellipse, Parabel, Hyperbel) umfährt, welcher durch P hindurchgeht, wobei zwischen dem Elektron und dem Kern eine Kraft umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung wirkt. In keinem Falle kann dies eine Bahn sein, die nicht durch P hindurchgeht.

Eben durch die Annahme, daß das Elektron, das sich auf einer bestimmten Bahn bewegt, unter der Wirkung eines Impulses auf die nächstinnere Bahn übertritt und nun auf dieser mit einer ihr eigentümlichen Geschwindigkeit zu kreisen beginnt, wird das Verhältnis t/T'_n sehr klein und bleibt sehr weit unter den aus Versuchen mit dem Michelsonschen

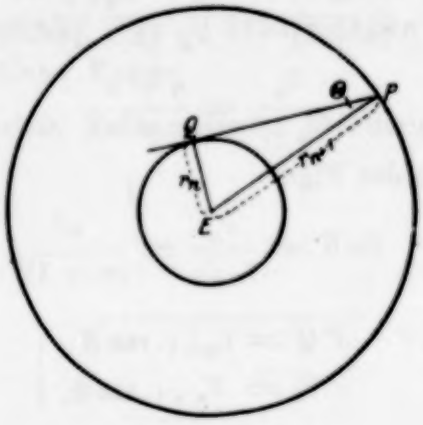


Fig. 1.

Interferometer erhaltenen Werten; diese Versuche waren angestellt, um die Zahl der von einer Lichtquelle ausgesandten kohärenten Schwingungen zu ermitteln, bevor eine plötzliche und willkürliche Phasenänderung Platz greift.

Wir betrachten (Fig. 1) ein Elektron P, welches sich auf einer Kreisbahn vom Radius r_{n+1} mit einer Geschwindigkeit V_{n+1} um den Kern bewegt. Das Elektron möge nun einen Impuls derart erleiden, daß es tangential bei Q auf dem nächstinneren Kreise mit der zu diesem gehörigen Geschwindigkeit eintrifft. Sei r_n der Radius dieses Kreises und V_n die diesem eigentümliche Geschwindigkeit. Wir nehmen ferner an, daß PQ eine Tangente an dem inneren Kreise sei, welche das Elektron mit der von V_i bis V_n achsenden Geschwindigkeit durchläuft. Die Anfangsgeschwindigkeit kann dann aufgefaßt werden als die Komponente von V_{n+1} selbst parallel zu PQ. Dividieren wir PQ durch die Anfangsgeschwindigkeit, so werden wir einen oberen Grenzwert der Zeit t erhalten.

Nun haben wir

$$\frac{r_n}{r_{n+1}} = \frac{n^2}{(n+1)^2}, \tag{1}$$

$$\frac{T_n}{T_{n+1}} = \frac{n^3}{(n+1)^3}. \tag{2}$$

Ferner

$$T_n = \frac{2\pi r_n}{V_n} \quad \text{und} \quad T_{n+1} = \frac{2\pi r_{n+1}}{V_{n+1}}, \tag{2a}$$

$$\frac{T_n}{T_{n+1}} = \frac{r_n}{r_{n+1}} \cdot \frac{V_{n+1}}{V_n}.$$

Hieraus erhalten wir durch (1) und (2)

$$\frac{n^3}{(n+1)^3} = \frac{n^2}{V_n} \cdot \frac{V_{n+1}}{(n+1)^2},$$

$$\frac{V_n}{V_{n+1}} = \frac{n+1}{n}. \tag{3}$$

Ferner finden wir aus der Figur

$$\sin\theta = \frac{r_n}{r_{n+1}} = \frac{n^2}{(n+1)^2} \tag{4}$$

und

$$\left.\begin{aligned} PQ &= r_{n+1} \cdot \cos\theta \\ V_i &= V_{n+1} \cdot \sin\theta. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

ferner

Daraus

$$t = \frac{PQ}{V_i} = \frac{r_{n+1}\cos\theta}{V_{n+1}} = \frac{T_{n+1}\cot\theta}{2\pi}$$ mit Hilfe der Gleichung (2a).

und schließlich

$$\frac{t}{T_n} = \frac{T_{n+1}}{T_n} \cdot \frac{\cot\theta}{2\pi} = \frac{(n+1)^3}{n^3} \cdot \frac{\cot\theta}{2\pi}. \tag{6}$$

Setzt man nun für n die Werte 1, 2, 3, 4 ... ein, so erhalten wir:

n	$\sin\theta$	$\cot\theta$	t/T_n (genähert)
1	0,2500	3,873	4,93
2	0,4444	2,015	1,08
3	0,5625	1,470	0,55
4	0,6400	1,205	0,32
5	0,6944	1,037	0,28

Man sieht aus der Tabelle, daß die Zahl der Schwingungen, d. h. das Verhältnis t/T_n, unverhältnismäßig klein im Vergleich mit den uns bekannten Versuchsergebnissen ist. Abgesehen vom ersten Falle reicht sie nicht einmal aus, der Strahlung einen monochromatischen Charakter zu geben.

Der letzte Teil der Untersuchung ist in der Tat gar nicht nötig im Hinblick auf die Kontinuität mit der elliptischen Bahn, sobald als der Impuls vorüber ist. Das Elektron kann nur dann von einer Kreisbahn auf eine andere springen, wenn der Impuls kein augenblicklicher, sondern von solcher Dauer ist, daß die Strecke PQ durchlaufen wird, bevor der Impuls selbst vorüber ist, und daß das Elektron, wenn der Impuls vorüber ist, sich in der zur inneren Bahn gehörenden radialen Entfernung befindet mit einer tangentialen Geschwindigkeit, welche dieser Bahn eigentümlich ist.

Noch eine andere Frage drängt sich hier auf. Von allen möglichen Arten von Impulsen wird nur eine unendlich kleine Anzahl der obigen Bedingung genügen. Was in den anderen Fällen geschieht, bleibt noch eine offene Frage

Lucknow-Universität, Mathematische Abteilung, 19. Mai 1925.

Über die Bestimmung der Elastizitäts- und Torsionskoeffizienten von Steinsalz und Sylvin bei tiefen Temperaturen.

Von **Theodor Steinebach** in Frankfurt a. M.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juni 1925.)

Es wurden Biegungs- und Torsionsmessungen an Steinsalz und Sylvin bei Zimmertemperatur und derjenigen der flüssigen Luft ausgeführt. Die Ablesung geschah mit Hilfe von auf den Kristallen selbst befestigten Spiegeln. Der Temperaturkoeffizient ist bei den Elastizitätsmoduln groß, bei den Torsionsmoduln kleiner. Indem er für die Elastizitätsmoduln als konstant festgestellt wurde, konnten die von Voigt bei Zimmertemperatur gemessenen Elastizitäts- und Torsionsmoduln auf den absoluten Nullpunkt extrapoliert werden. Da sich die Kompressibilität, ebenso ihr Temperaturkoeffizient, als Differenz großer Zahlen darstellt, konnte aus den Messungen nicht die Kompressibilität beim absoluten Nullpunkt ermittelt werden. Aber die festgelegte Temperaturunabhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der Elastizitätskonstanten gibt die Berechtigung, die von Slater bei höheren Temperaturen gemessene Temperaturabhängigkeit der Kompressibilität auf den absoluten Nullpunkt zu extrapolieren.

Über die Elastizitätskonstanten der Kristalle bei Zimmertemperatur liegen zahlreiche Messungen von Voigt[1]) vor, ebenso einige über die Temperaturabhängigkeit bei Zimmertemperatur und höheren Temperaturen[2]). Bei der Temperatur der flüssigen Luft hat Herr Prof. Madelung[3]) eine nicht veröffentlichte Messung des Torsionsmoduls von Steinsalz vorgenommen. Da für theoretische Arbeiten die Werte der genannten Konstanten beim absoluten Nullpunkt der Temperatur wichtig sind, wurde in der vorliegenden Arbeit eine Bestimmung einiger Elastizitätskonstanten von Steinsalz und Sylvin bei der Temperatur der flüssigen Luft vorgenommen. Es wurden Biegungs- und Torsionsversuche bei Zimmertemperatur und derjenigen der flüssigen Luft gemacht und durch diese relativen Messungen der Temperaturkoeffizient der genannten Konstanten bestimmt. Mit Hilfe der von Voigt gemessenen Zimmertemperaturwerte der Elastizitätskonstanten wurden durch Extrapolation die Werte beim absoluten Nullpunkt ermittelt. Die Berechtigung dazu ist durch die festgestellte Temperaturunabhängigkeit des Temperaturkoeffizienten gegeben.

---

[1]) Voigt, Wied. Ann. **35**, 642, 1888.

[2]) Voigt, Pogg. Ann., Erg.-Bd. **7**, 1, 1876, und Slater, Phys. Rev. (2) **23**, 488, 1924.

[3]) Vgl. 2. Solvay-Kongreß, Anhang von Eucken, S. 387.

I. Die Versuchsanordnung.

Die Herstellung der Stäbchen. Die Kristallstäbchen für die Biegungs- und Torsionsversuche wurden mit Hilfe einer Laubsäge mit dünnem und breitem Sägeblatt hergestellt. Da wegen der hohen Spaltbarkeit von Steinsalz und Sylvin die Herstellung dünner Stäbchen naturgemäß Schwierigkeiten bereitete, hatte ich zunächst durch Sägen dickere Kristalle hergestellt und diese dann mit Hilfe von Tonerde und Wasser auf einer Glasplatte durch Schleifen dünner gemacht. Die Länge der Stäbchen war meist 4 bis 5 cm, die Breite 2 bis 3 mm und die Höhe $^3/_4$ bis 1 mm.

Der Torsionsapparat. Der Torsionsapparat ist in Fig. 1 abgebildet. An beiden Enden des Stäbchens (*a*) waren durch kleine

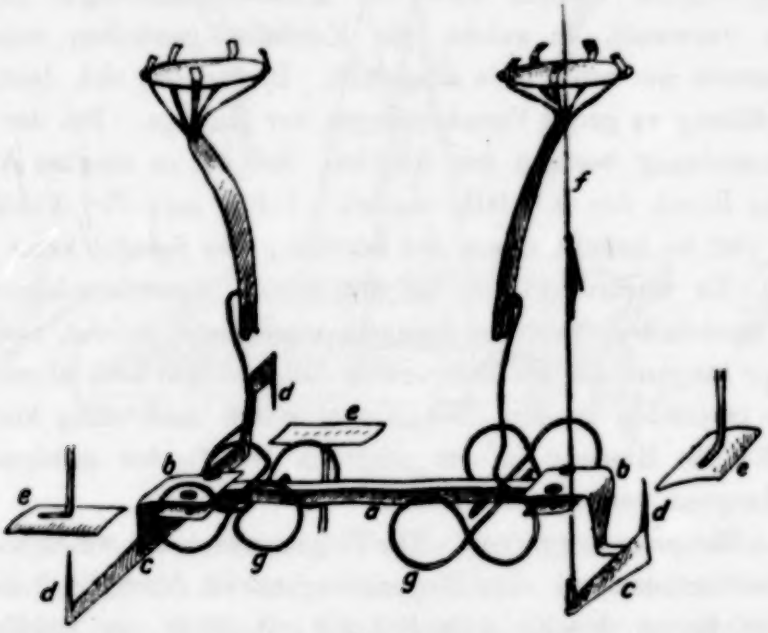


Fig. 1.

Schrauben Metallflächen (*b*) gegen den Kristall gepreßt; an diese waren Hebelarme (*c*) aus Eisenblech mit Stahlspitzen (*d*) angelötet, welche Widerlagern (*e*) gegenüberstanden. Diese sind in der Figur, etwas zur Seite gerückt, angedeutet. Wurde an dem Faden *f* ein Zug nach oben ausgeübt, so wurde eine Torsion des Kristalls bewirkt.

Die Drehung des Kristalls wurde mit Hilfe von Spiegeln gemessen. Da die Widerlager, Klemmvorrichtungen usw. nachgeben konnten, wurden an beiden Enden des Stäbchens auf dem Kristall selbst Spiegel angebracht. Der von dem rechten Spiegel (Fig. 1) gemessene Ausschlag, vermindert um den von dem linken Spiegel gemessenen, war dann ein Maß für die

Torsion des Kristalls. Um die Befestigung der Spiegel auf dem Kristall möglichst linienförmig zu gestalten, wurden aus dünnem Stahldraht Befestigungsklemmen (*g*) hergestellt, wie sie die Figur zeigt. Jede derselben bestand aus einem einzigen Drahtstück und wurde, bevor der Apparat zusammengesetzt wurde, mit Hilfe eines hufeisenförmig gebogenen dicken Drahtes auseinander gehalten und vorsichtig über den Kristall geschoben. Diese Befestigungsvorrichtungen trugen an ihren oberen Enden mit Hilfe von Aluminiumhaltern Galvanometerspiegel, welche bei den Torsionsversuchen eine horizontale Lage hatten. Damit keine Spannungen auftraten, berührten die Spiegel die Halter nur lose mit den äußersten Kanten. Es mußte damit freilich der Nachteil in Kauf genommen werden, daß sehr leicht Störungen der Justierung eintraten.

Ursprünglich wurden statt der Klemmvorrichtungen (*b*) Metallröhrchen verwandt, in welche die Kristalle geschoben wurden, der Zwischenraum war mit Pizein ausgefüllt. Es ergaben sich dann aber bei der Abkühlung zu große Verschiebungen der Nullage. Bei der beschriebenen Anordnung bestand der Nachteil, daß bei zu rascher Abkühlung leicht ein Bruch des Kristalls eintrat. Nahm man die Abkühlung zu langsam vor, so konnte wegen der Bereifung der Spiegel keine Ablesung erfolgen. Es wurden deshalb bei den letzten Versuchen kleine Schutzschilder unmittelbar über den Spiegeln angebracht, welche, nachdem die Apparatur langsam auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt war, zur Seite geschoben wurden. Die Spiegel waren dann völlig klar, immerhin mußte die Messung in den nächsten 10 Minuten erfolgen, da die Spiegel langsam von neuem bereiften.

Der Biegungsapparat. Die Biegungsversuche waren schwieriger als die Torsionsversuche. Der Biegungsapparat ist durch Fig. 2 dargestellt. An beiden Enden des Kristalls ließ ich mit Hilfe von Hebelarmen (*a*) Drehmomente wirken, wodurch eine kreisförmige Biegung des Kristalls erreicht wurde. Mit Hilfe von dünnen Fäden (*b*), welche durch Aufdrillen eines Zwirnfadens erhalten wurden, wurde durch einen nach oben wirkenden Zug eine Biegung des Kristallstäbchens erreicht. Damit hierbei keine Kippung eintrat, waren an dem einen Ende statt einer zwei Spitzen (*c*) angebracht, welche den Widerlagern (*d*) gegenüberstanden. Die Spitzen befanden sich möglichst genau in der Verlängerung der neutralen Faser des Kristalls; anderenfalls traten durch die Reibung der Spitzen an den Widerlagern Gegendrehmomente auf, welche, wie Rechnung und Experiment zeigten, erhebliche Fehler bei den Messungen verursachen konnten.

Die Messung der Biegung geschah mit Hilfe zweier Spiegel, deren Befestigungsvorrichtungen ebenfalls unmittelbar am Kristall angebracht waren. Die Spiegel waren unter etwa 45° gegen die Kristallrichtung geneigt. Da dadurch die von der Skale kommenden Lichtstrahlen nicht, wie bei der Torsion, senkrecht auf die Spiegel auffielen, sondern unter etwa 45°, hatte dies einen Übelstand bei den Messungen bei tiefen Temperaturen zur Folge. Die Spiegel erfuhren nämlich wegen der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten des Silbers, des Glases und der Schutzschicht auf der Rückseite bei tiefen Temperaturen eine erhebliche

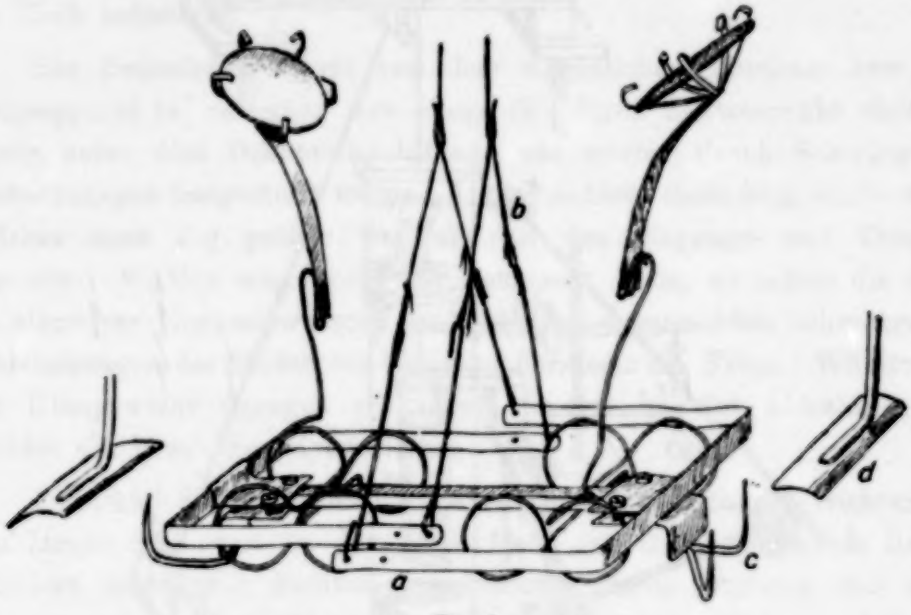


Fig. 2.

Krümmung. Der dadurch bedingte Astigmatismus konnte nicht durch eine Verschiebung des Fernrohrokulars kompensiert werden.

Ich löste deshalb von den käuflichen Galvanometerspiegeln die Lack- und Silberschicht herunter und versilberte beide Seiten möglichst gleichmäßig, indem ich mich streng an ein von Angerer[1]) gegebenes Rezept hielt. Die Spiegel wurden in senkrechter Lage in die Versilberungsflüssigkeit getaucht, die Silberschicht wurde so dick gewählt, daß man

[1]) Angerer, Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen, Braunschweig 1924, Samml. Vieweg, Heft 71. Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, daß ich vorher versucht hatte, Glasspiegel mit Platinüberzug herzustellen, wie es Angerer (l. c.) empfiehlt. Wegen der gleichen Ausdehnungskoeffizienten von Platin und Glas wäre dann keine Krümmung eingetreten. Obwohl ich bei dem „Einbrennen" des Platins mit der Temperatur nur bis auf 350° heraufging, während 400 bis 500° vorgeschrieben waren, zeigten die Spiegel eine starke Verzerrung, so daß Messungen damit unmöglich waren.

gerade noch etwas durch die Spiegel hindurch sehen konnte, wenn man sie gegen das Licht hielt. Diese Spiegel zeigten bei tiefen Temperaturen keine die Messungen störende Krümmung. Metallspiegel, welche ja bei verschiedenen Temperaturen keine Krümmung zeigen, waren unbrauchbar, weil sie bei den geringsten Erschütterungen wegen ihres Gewichtes wie ein Metronom pendelten.

Wenn die Apparatur nach einer starken Abkühlung wieder Zimmertemperatur annahm, waren die Spiegel immer stark mit Feuchtigkeit be-

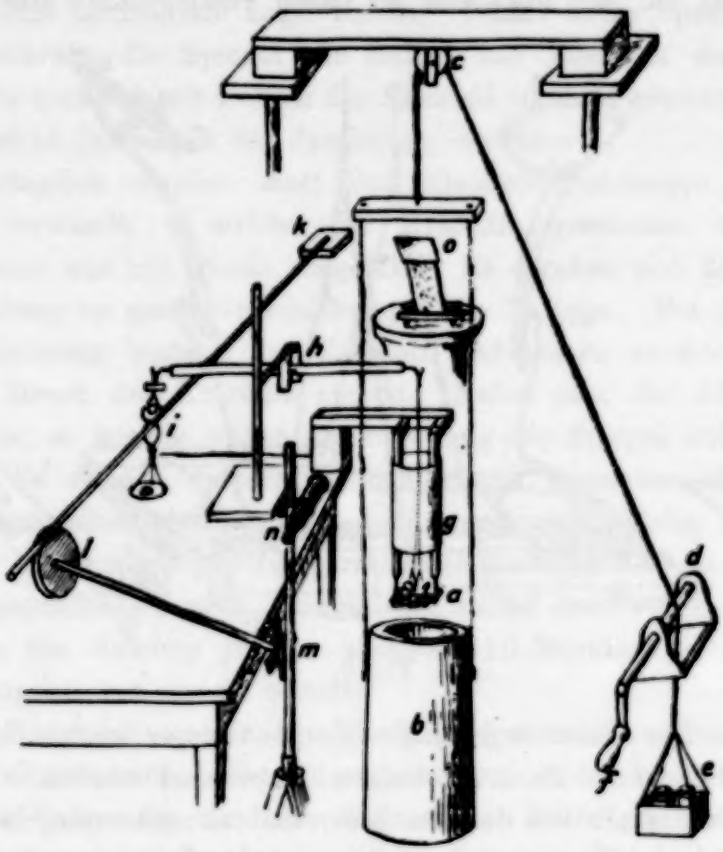


Fig. 3.

schlagen, da der dieselben umgebende Raum nicht abgeschlossen werden konnte. Dies konnte auch nicht durch in der Nähe angebrachte Chlorcalciumstücke gehindert werden. Um die Spiegel, ebenso den Kristall, gegen die angreifende Feuchtigkeit zu schützen, diente ein dünner Überzug von Zaponlack.

Die übrige Apparatur. Der übrige Teil der Apparatur ist in Fig. 3 dargestellt. Bei *a* befand sich der Biegungs- bzw. Torsionsapparat, die Kristallrichtung war bei den Biegungs- und Torsionsversuchen horizontal und in der Zeichenebene. Unter dem Kristallapparat hing

ein zylinderförmiges Dewargefäß (*b*) aus Porzellan mit flüssiger Luft. Ein Bindfaden führte über eine Rolle (*c*) und eine Welle (*d*) zu einer Wagschale mit Gewichten (*e*), welche etwa gerade so schwer wie das gefüllte Dewargefäß waren. Die Reibung an der Rolle war so groß, daß das System in jeder Lage im Gleichgewicht blieb. Durch Drehen an einer Kurbel (*f*) ließ sich das Dewargefäß hochziehen, bis der Kristall in die flüssige Luft eintauchte. *g* war ein Zylinder aus Preßspan, welcher, wenn das Dewargefäß hochgezogen war, einen teilweisen Abschluß ermöglichte. Die Apparatur war mit Hilfe von eichenen Stäbchen am Tisch befestigt.

Ein Zwirnfaden führte von dem eigentlichen Torsions- bzw. Biegungsapparat (*a*) zu einer Art Wage (*h*), deren Schwerpunkt sich nur wenig unter dem Drehpunkt befand, wie vorher durch Schwingungsbeobachtungen festgestellt wurde. An der anderen Seite hing ein Gewicht, welches etwa 2 g größer war als das des Biegungs- und Torsionsapparats. Wählte man diese Differenz sehr klein, so hatten die durch die ständigen Erschütterungen des Gebäudes verursachten Schwingungen Schwankungen des Bildes der Skale im Fernrohr zur Folge. Wählte man das Übergewicht dagegen sehr groß, so trat bei der Abkühlung viel leichter ein Bruch des Kristalls ein.

Unterhalb des Übergewichtes befand sich die Belastungsvorrichtung (*i*). Ein langer Stab war an dem einen Ende auf ein exzentrisches Rad (*l*) aufgelegt und bei *k* drehbar angebracht. Durch Drehung des neben dem Fernrohr (*n*) befindlichen Rades (*m*) ließ sich ein Heben und Senken eines aus mehreren Schlingen bestehenden Drahtes (*i*) bewirken, und damit ein Entlasten und Belasten; der Draht trug unten eine Wagschale.

Senkrecht über dem Kristallapparat befand sich auf einem Sockel ein parallel mit dem Kristall unter etwa 45° angebrachter Spiegel (*o*), dessen Neigung zum Zweck der Justierung in geringen Grenzen verändert werden konnte. Etwas links von der Symmetrieebene des Kristalls war, etwa ein Meter von der Apparatur entfernt, das Fernrohr (*n*). Etwas rechts von dieser Ebene, 3 m hinter dem Beobachter, befand sich die Skale. Fernrohr und Skale hatten gleiche Höhe mit dem Spiegel *o*.

Da das Bild der Skale im Fernrohr, wie schon erwähnt, wegen der Erschütterungen des Gebäudes ständig Schwankungen erfuhr, hatte ich, um diesen Übelstand zu mindern, eine Skale mit hellen Strichen auf dunklem Grunde verwandt. Es wurden dazu in eine geschwärzte photographische Platte die Teilstriche mit Hilfe einer Teilmaschine eingerissen

und die Skale von hinten unter Dazwischenschaltung einer Mattglasscheibe intensiv beleuchtet.

Bei den Torsionsversuchen wurden zwei senkrecht stehende Skalen verwandt, für jeden Spiegel eine. Der Lichtstrahl ging dicht rechts am Fernrohr vorbei zu dem Spiegel *o*, wurde nahezu senkrecht nach unten zu einem Spiegel des Kristalls reflektiert und wieder zurück zu dem Spiegel *o*. Da der Strahl aber nicht genau senkrecht nach oben reflektiert wurde, hatte er nach Reflexion an *o* nicht genau die ursprüngliche Richtung, sondern traf das etwas links von der genannten Symmetrieebene befindliche Fernrohr.

Bei den Biegungsversuchen ging der Lichtstrahl von einer horizontalen Skale zu dem Spiegel *o*, wurde zu dem linken und von diesem zu dem rechten Spiegel des Kristalls reflektiert, dann wieder zurück zu dem Spiegel *o* und von diesem ins Fernrohr. Wie man leicht überlegt, wurden dadurch die Drehungen der beiden Kristallspiegel addiert. Um die Galvanometerspiegel zu justieren, beobachtete ich, ehe ich den Kristallapparat in die Apparatur einbrachte, das Bild meines durch eine Lampe beleuchteten Auges, nachdem der Lichtstrahl über beide Spiegel gegangen war. Das Auge befand sich dabei ungefähr im gleichen Abstand von dem Kristall wie der Spiegel *o*. Die oben beschriebenen Befestigungsvorrichtungen für die Spiegel erwiesen sich dabei als vorzüglich geeignet zur Feinjustierung. Sie stellten sich freilich in eine gewisse Gleichgewichtslage ein, aber infolge der Reibung mit einem Spielraum von einigen Graden. Durch leichtes Berühren der Spiegelhalter ließ sich innerhalb kleiner Grenzen jede beliebige Lage leicht einstellen. Größere Änderungen konnten durch Verbiegung der Aluminiumhalter bewerkstelligt werden, wozu diese vorsichtig aus den Stahlklemmen herausgenommen wurden. Nach Einsetzen des Apparates in die übrige Apparatur konnte der Strahlengang mit Hilfe eines Stückes Seidenpapier, welches über die Öffnung des Preßspanzylinders gehalten wurde, bestimmt werden.

II. Die Beobachtungen.

Es wurden Biegungs- und Torsionsversuche an Steinsalz und Sylvin gemacht; sämtliche Stäbchen waren in Richtung der Würfelnormalen geschnitten. Die Sylvinkristalle waren etwas trübe, sie stammten zum Teil aus dem Kaliwerk Vienenburg, zum Teil aus einem Bergwerk bei Helmstedt (Braunschweig).

Ich möchte noch einmal hervorheben, daß häufige Störungen der Justierung nicht vermieden werden konnten, aber es wurde festgestellt, daß die bei neuen Justierungen gewonnenen Meßergebnisse die gleichen waren. Als Beispiel führe ich die Torsionsmessungen an Sylvin an. Es konnte so justiert werden, daß die Bilder beider Skalen gleichzeitig im Fernrohr sichtbar waren. Die Belastung war in den folgenden Meßreihen immer die gleiche. Zunächst folgt eine Meßreihe bei Zimmertemperatur.

B		*N*	
e	2,47	*e*	1,32
b	6,43	*b*	2,22
e	2,64	*e*	1,37
Differenz	3,79	Differenz	0,85
b	6,58	*b*	2,33
e	2,73	*e*	1,47
Differenz	3,85	Differenz	0,86
b	6,60	*b*	2,34
e	2,75	*e*	1,49
Differenz	3,85	Differenz	0,85
Mittel	3,85	Mittel	0,85
	Differenz	3,00	

Die erste mit *B* bezeichnete Meßreihe bezieht sich auf den Belastungs-, die zweite (*N*) auf den Nullpunktspiegel. Es wurde immer die Differenz zwischen dem Ausschlag bei Belastung (*b*) und demjenigen bei Entlastung (*e*) gebildet, nicht umgekehrt, da sonst die plastische Deformation mit gemessen worden wäre. Indem die Spiegel eine geringe Krümmung besaßen, konnte immer nur auf die eine Skale scharf eingestellt werden, aber da die auf den Nullpunktspiegel bezüglichen Ausschläge immer die gleichen waren (0,85), waren die so gewonnenen Meßresultate verwertbar. Eine zweite Meßreihe bei Zimmertemperatur ergab im Mittel *B*: 3,88; *N*: 0,83; also Differenz 3,05.

Es wurde nun auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt, eine Ablesung konnte aber nicht erfolgen, da wegen der starken Bereifung der Spiegel die Skale kaum zu erkennen war. Die Apparatur wurde deshalb wieder auf Zimmertemperatur gebracht; bei solchen Gelegenheiten beschlug der ganze Kristallapparat einschließlich der Spiegel immer stark mit Feuchtigkeit. Es war nun wichtig festzustellen, ob nicht etwa eine teilweise Auflösung des Kristalls erfolgte, in diesem Falle wären ja die verschiedenen Messungen gar nicht vergleichbar gewesen. Eine neue Messung bei Zimmertemperatur ergab im Mittel *B*: 3,90; *N*: 0,86; also Differenz 3,04.

Man erhält denselben Wert wie vorher, eine Änderung der Dicke des Kristalls war also nicht eingetreten. Bemerkenswert ist ferner, daß die letzte Messung bei neuer Justierung vorgenommen werden mußte, da sich die Kristallspiegel inzwischen verschoben hatten. Es mußte dabei vor allem darauf geachtet werden, daß das Fernrohr sich im gleichen Abstand von der Apparatur wie vorher befand; auf einige Zentimeter kam es natürlich nicht an. Man kann somit schließen, daß auch die mit verschiedenen Justierungen gewonnenen Meßergebnisse miteinander vergleichbar sind.

Bei erneuter Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft konnten nur für den Belastungsspiegel Messungen gemacht werden, da die Justierung des Nullpunktspiegels beim Hochziehen des Dewargefäßes gestört wurde. Ich erhielt folgende Meßreihe:

B

b 6,07	*b* 6,18	*b* 6,20
e 2,53	*e* 2,58	*e* . . . . . 2,62!
Differenz . . 3,54	Differenz . . 3,60	Differenz . . 3,58

Mittel 3,58

Alle Messungen, die sich auf die Temperatur der flüssigen Luft beziehen, wurden so lange ausgedehnt, wie bei der zunehmenden Bereifung das Bild der Skale deutlich erkennbar war.

Nachdem auf Zimmertemperatur erwärmt und neu justiert worden war, wurde wieder eine Messung bei der Temperatur der flüssigen Luft gemacht, diesmal war der Belastungsspiegel gestört, für den Nullpunktspiegel wurde folgende Meßreihe gemacht:

N

e 2,54		
b 3,24	*b* 3,27	*b* 3,32
e 2,64	*e* 2,63	*e* 2,66
Differenz . . 0,60	Differenz . . 0,64	Differenz . . 0,66

Mittel 0,64

Es wurde nun wieder eine Messung bei Zimmertemperatur ausgeführt, sie ergab im Mittel *B*: 3,90; *N*: 0,91; Differenz 2,99.

Nachdem wieder auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt wurde, konnten diesmal die auf beide Spiegel bezüglichen Ausschläge gemessen werden. Ich erhielt folgende Meßreihen:

B

b	5,56	*b*	5,69	*b*	5,83	*b*	5,83	*b*	5,86!
e	2,08	*e*	2,21	*e*	2,22	*e*	2,27	*e*	2,27!
Differenz	3,48	Differenz	3,48	Differenz	3,61	Differenz	3,56	Differenz	3,59

Mittel . . . 3,58.

N

e	2,49		
b	3,18	*b*	3,18
e	2,51	*e*	2,47
Differenz . .	0,67	Differenz . .	0,71

Mittel 0,69

Also im Mittel *B*: 3,58; *N*: 0,69; Differenz 2,89.

Nachdem auf Zimmertemperatur erwärmt und wieder auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt wurde, konnte der Nullpunktspiegel noch einmal gemessen werden (die Justierung der anderen war wieder gestört):

N

b	2,47	*b*	2,53	*b*	2,64	*b*	2,73	*b*	2,74
e	1,75	*e*	1,77	*e*	1,94	*e*	2,00	*e*	2,02
Differenz	0,72	Differenz	0,76	Differenz	0,70	Differenz	0,73	Differenz	0,72

Mittel . . . 0,73

Da die nun folgende Erwärmung zu rasch geschah, zerbrach der Kristall. Ich stelle noch einmal die für die Temperatur der flüssigen Luft gemessenen Werte zusammen:

B	3,58	3,58
N	0,73	0,64

Die Differenzen der Werte für *B* und *N* sind 2,85 bzw. 2,94. Ich stelle zusammen:

Flüssige Luft]	2,85	2,94		
Zimmertemperatur . . .	3,00	3,05	3,04	2,99

Die ungünstigsten Kombinationen der entsprechenden Verhältnisse sind:

$$\frac{2,99}{2,94} = 1,02, \quad \frac{3,05}{2,85} = 1,07.$$

Indem ich dem bei der Temperatur der flüssigen Luft gemessenen Werte 2,85 etwas größeres Gewicht beilege als dem anderen, 2,94, erhalte ich für die Temperaturabhängigkeit des Torsionsmoduls von Sylvin zwischen der Zimmertemperatur und derjenigen der flüssigen Luft 5 ($\pm$ 2) Proz.

Über die Korrektionen, die an diesem Werte noch anzubringen sind, vergleiche man weiter unten.

Für die anderen Kristalle konnten nicht so viele Meßreihen gemacht werden, da der Kristall früher zerbrach.

III. Die Resultate.

Wirkt an einem Kristall von der Länge l, der Breite b und der Höhe h ein Drehmoment D, so ist der Biegungswinkel φ gegeben durch

$$\varphi = 6\,e\,D\,\frac{l}{b\,h^3}, \tag{1}$$

wenn der Elastizitätskoeffizient e ist. Ich bemerke hierbei, daß ich die Elastizitäts- und Torsionsmoduln durchweg mit großen Buchstaben und ihre reziproken Werte, die Elastizitäts- und Torsionskoeffizienten, immer mit kleinen Buchstaben bezeichne. Ich definiere den Temperaturkoeffizienten γ zwischen der Temperatur der flüssigen Luft und der Zimmertemperatur durch

$$e_{Zi} = e_{fl}\,(1 + \gamma t), \tag{2}$$

wobei e_{Zi} der Wert des Elastizitätskoeffizienten bei Zimmertemperatur, e_{fl} derjenige bei der Temperatur der flüssigen Luft und t das Temperaturintervall ist.

Nimmt man in erster Näherung in (1) D, l, b und h bei den verschiedenen Temperaturen als konstant an, so ist der Temperaturkoeffizient gegeben durch die Differenz des Ausschlags bei der Zimmertemperatur und derjenigen der flüssigen Luft, dividiert durch den Ausschlag bei der letzteren Temperatur, ferner dividiert durch das Temperaturintervall. An dem so erhaltenen Werte sind noch Korrektionen anzubringen, die sich auf die Wärmeausdehnung der Kristallstäbchen und der Hebelarme beziehen.

Die aus den Messungen unmittelbar folgenden unkorrigierten Temperaturabhängigkeiten zwischen der Zimmertemperatur und derjenigen der flüssigen Luft sind

für den	Elastizitätskoeffizienten	von Steinsalz	18,5 (± 2)	Proz.
„ „	Torsionskoeffizienten	„ „	6,5 (± 2)	„ [1]
„ „	Elastizitätskoeffizienten	„ Sylvin	19,5 (± 2)	„
„ „	Torsionskoeffizienten	„ „	5 (± 2)	„

[1] Dieser Wert stimmt mit der von Herrn Prof. Madelung vorgenommenen Messung überein; vgl. 2. Solvay-Kongreß, Anhang von Eucken, S. 387.

Diese Prozentangaben sind hier und auch im folgenden durchweg so erhalten, daß der größere durch den kleineren Wert dividiert, davon 1 subtrahiert und das Ganze mit 100 multipliziert wurde.

Die Temperaturabhängigkeiten sind durchweg derartig, daß die Moduln bei tiefer Temperatur größer (d. h. die Ausschläge bei gleicher Belastung geringer) sind.

Es lassen sich nun die Werte der Elastizitätskonstanten beim absoluten Nullpunkt durch Extrapolation ermitteln. Als Beispiel für diese Rechnungen führe ich den Elastizitätsmodul von Steinsalz an.

Bei den entsprechenden Messungen bestanden die Hebelarme aus Aluminium. Dessen Ausdehnungskoeffizient ist sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei derjenigen der flüssigen Luft $2 \cdot 10^{-5}$. Dies ergibt für das Intervall von 200° eine Änderung der Hebelarme und damit des Drehmoments um rund 0,5 Proz. Das ist offenbar von dem Wert 18,5 abzuziehen, es bleiben also noch 18 Proz. Der lineare Ausdehnungskoeffizient von Steinsalz ist bei Zimmertemperatur $4 \cdot 10^{-5}$, zwischen $-253°$ und ungefähr $-190°$ etwa $1 \cdot 10^{-5}$. Ich habe deshalb für das in Frage kommende Temperaturintervall, für welches die Wärmeausdehnung nicht bekannt ist, im Mittel für den Ausdehnungskoeffizienten $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ angenommen. Dies ergibt auf 200° eine Änderung der linearen Dimension der Stäbchen von 0,5 Proz. Da in (1) die Ausmaße des Kristalls im Zähler in der ersten, im Nenner in der vierten Potenz vorkommen, ist die dritte Potenz maßgebend, und der Wert 0,5 ist mit 3 zu multiplizieren. An dem Werte 18 ist also noch die Korrektion 1,5 anzubringen, und zwar ist sie offenbar zu addieren. Die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätskoeffizienten von Steinsalz in Richtung der Würfelnormalen zwischen der Zimmertemperatur und derjenigen der flüssigen Luft ist also 19,5 Proz.

Es gilt also

$$\frac{e_{Zi}}{e_{fl}} = \frac{119{,}5}{100}.$$

Da die „flüssige Luft“ aus fast reinem Sauerstoff bestand, wurde für ihre Temperatur — 185° angenommen, die Zimmertemperatur war etwa + 18° C. Das Temperaturintervall war also 203°. Durch Kombination der letzten Gleichung mit (2) erhält man für den Temperaturkoeffizienten zwischen der Zimmertemperatur und derjenigen der flüssigen Luft

$$\gamma = 9{,}6 \cdot 10^{-4}.$$

Voigt[1]) hat zwischen der Zimmertemperatur und etwa + 90° C (seine Angaben beziehen sich auf Réaumur) denselben Temperaturkoeffizienten gemessen; er erhält (die Temperatur umgerechnet in Celsiusgrade)

$$\gamma = 10 \cdot 10^{-4},$$

also fast dasselbe. Indem der Voigtsche Wert noch nicht die auf die Wärmeausdehnung bezügliche Korrektion enthält, ist (unter Berücksichtigung des Ausdehnungskoeffizienten von Steinsalz bei höheren Temperaturen $4 \cdot 10^{-5}$) der genauere Wert des Temperaturkoeffizienten

$$\gamma = 11{,}2 \cdot 10^{-4},$$

wenn man ihn durch die Gleichung definiert

$$e = e_{Zi} \cdot (1 + \gamma t).$$

Der Temperaturkoeffizient des Elastizitätsmoduls von Steinsalz ist also nahezu temperaturunabhängig. Dieses Resultat steht in bester Übereinstimmung mit Messungen von Cl. Schaefer[2]), betreffend die Elastizitäts- und Torsionskoeffizienten der Metalle, wo auch durchweg Temperaturunabhängigkeit des Temperaturkoeffizienten konstatiert wurde.

Definiere ich den Temperaturkoeffizienten γ zwischen dem absoluten Nullpunkt und der Temperatur der flüssigen Luft durch

$$e_{fl} = e_{abs} \cdot (1 + \gamma t),$$

und nehme ich gemäß den obigen Werten

$$\gamma = 8{,}0 \cdot 10^{-4},$$

so ergibt sich für den Elastizitätsmodul von Steinsalz in Richtung der Würfelnormalen beim absoluten Nullpunkt

$$E_{W\,abs} = \frac{1}{e_{W\,abs}} = \mathbf{5{,}27 \cdot 10^{11}}$$

in absoluten Einheiten, indem ich für die Zimmertemperatur den Voigtschen Wert

$$E_{W\,Zi} = 4{,}11 \cdot 10^{11}$$

zugrunde lege. Der Unterschied ist **28 Proz.**

Die Auswertung der übrigen Messungen führt zu folgenden Ergebnissen: Der Torsionsmodul von Steinsalz in Richtung der Würfelnormalen beim absoluten Nullpunkt ist

$$T_{W\,abs} = c_{44\,abs} = \mathbf{1{,}41 \cdot 10^{11}},$$

während

$$T_{W\,Zi} = c_{44\,Zi} = 1{,}27 \cdot 10^{11}.$$

---

[1]) Voigt, Pogg. Ann., Erg.-Bd. 7, 1, 1876.
[2]) Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. 5, 220, 1901.

Der Elastizitätsmodul von Sylvin in Richtung der Würfelnormalen beim absoluten Nullpunkt ist

$$E_{W\,abs} = 4{,}71 \cdot 10^{11},$$

während

$$E_{W\,Zi} = 3{,}63 \cdot 10^{11}.$$

Der Unterschied ist 29,5 Proz.

Der Torsionsmodul von Sylvin in Richtung der Würfelnormalen beim absoluten Nullpunkt ist

$$T_{W\,abs} = 0{,}695 \cdot 10^{11},$$

während

$$T_{W\,Zi} = 0{,}64 \cdot 10^{11}.$$

Die Genauigkeit der so ermittelten Werte ist höchstens einige Prozente.

Voigt[1]) hat noch die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls von Steinsalz in Richtung der Rhombendodekaedernormalen bei höherer Temperatur gemessen. Durch Extrapolation ergibt sich für den Elastizitätsmodul von Steinsalz in Richtung der Rhombendodekaedernormalen

$$E_{R\,abs} = 3{,}86 \cdot 10^{11},$$

während

$$E_{R\,Zi} = 3{,}43 \cdot 10^{11}.$$

Damit sind für Steinsalz beim absoluten Nullpunkt drei voneinander unabhängige Elastizitätswerte bekannt. Durch die Beziehung[2])

$$\varkappa = 3 \cdot (4\,e_R - e_W - \tau_W) \tag{3}$$

ist der Zusammenhang mit der Kompressibilität $\varkappa$ gegeben, wenn τ_W den Torsionskoeffizienten in Richtung der Würfelnormalen bedeutet. Die Kompressibilität von Steinsalz läßt sich aber daraus nicht ermitteln, da sie sich als Differenz großer Zahlen darstellt.

Ich habe deshalb den Temperaturkoeffizienten $\gamma_\varkappa$ der Kompressibilität $\varkappa$ von Steinsalz zu bestimmen gesucht. Die Temperaturkoeffizienten von e_R, e_W und τ_W nenne ich γ_R, γ_W und γ_τ. Ich habe

$$\left.\begin{aligned} \varkappa_{Zi} &= \varkappa_{0} \cdot (1 + \gamma_\varkappa \cdot t), \\ e_{W\,Zi} &= e_{W\,0} \cdot (1 + \gamma_W \cdot t), \\ e_{R\,Zi} &= e_{R\,0} \cdot (1 + \gamma_R \cdot t), \\ \tau_{W\,Zi} &= \tau_{W\,0} \cdot (1 + \gamma_\tau \cdot t). \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

[1]) Voigt, Pogg. Ann., Erg.-Bd. 7, 1, 1876.
[2]) Voigt, Wied. Ann. 35, 642, 1888.

Durch Kombination von (3) und (4) ergibt sich

$$\frac{\varkappa_{Zi} - \varkappa_{\beta}}{t} = 12\, e_{R\beta} \cdot \gamma_R - 3\, e_{W\beta} \cdot \gamma_W - 3\, \tau_{W\beta} \cdot \gamma_\tau.$$

Diese Gleichung enthält als einzige Unbekannte $\varkappa_\beta$, mit Hilfe der ersten Gleichung (4) läßt sich dann auch $\gamma_\varkappa$ ermitteln. In entsprechender Weise erhält man den Wert von $\varkappa$ beim absoluten Nullpunkt.

Es ergibt sich für die Kompressibilität von Steinsalz beim absoluten Nullpunkt etwa der gleiche Wert wie bei Zimmertemperatur, aber mit einer Ungenauigkeit von etwa 20 Proz. Dies hängt damit zusammen, daß sich der Temperaturkoeffizient ebenfalls als Differenz großer Zahlen darstellt.

Die Kompressibilität von Steinsalz ist bei Zimmertemperatur nach Madelung und Fuchs[1])

$$\varkappa_{Zi} = 4{,}12 \cdot 10^{-12}.$$

Zur Ermittlung der Kompressibilitäten der Alkalihalogenide beim absoluten Nullpunkt ist kürzlich ein ganz anderer Weg eingeschlagen worden. Slater[2]) hat mit einer Piezometermethode die Kompressibilität bei + 30 und + 75° C ermittelt, daraus den Temperaturkoeffizienten bestimmt und auf den absoluten Nullpunkt extrapoliert. Die Berechtigung dazu ergibt sich aber erst durch die in der vorliegenden Arbeit festgestellte Temperaturunabhängigkeit der Temperaturkoeffizienten.

Slater erhält für die Kompressibilität von Steinsalz beim absoluten Nullpunkt

$$\varkappa_{abs} = 3{,}3 \cdot 10^{-12}.$$

Die Abweichung von dem Wert bei Zimmertemperatur ist 25 Proz.

Die Berechtigung der von Slater vorgenommenen Extrapolation wird durch folgende für Steinsalz geltende Betrachtungen erhärtet. Nach (3) stellt sich der Elastizitätskoeffizient in Richtung der Rhombendodekaedernormalen als Summe von drei anderen Elastizitätswerten dar. Setzt man für e_W und τ_W die in dieser Arbeit auf Grund von Messungen bei tiefen Temperaturen bestimmten Werte beim absoluten Nullpunkt ein:

$$e_{W\,abs} = \frac{1}{5{,}27 \cdot 10^{11}} = 1{,}89 \cdot 10^{-12},$$

$$\tau_{W\,abs} = \frac{1}{1{,}41 \cdot 10^{11}} = 7{,}1 \cdot 10^{-12},$$

---

[1]) Madelung und Fuchs, Ann. d. Phys. **65**, 289, 1921.
[2]) Slater, Phys. Rev. (2) **23**, 488, 1924.

und setzt man für $\varkappa$ den von Slater für den absoluten Nullpunkt bestimmten Wert

$$\varkappa_{abs} = 3{,}3 \cdot 10^{-12}$$

ein (ein möglicher Fehler dieses Zahlenwertes spielt keine Rolle, da $\varkappa$ gegen die anderen Glieder der Summe sehr klein ist), so ergibt sich nach (3) für den absoluten Nullpunkt

$$E_{R\,abs} = \frac{1}{e_{R\,abs}} = 3{,}96 \cdot 10^{11},$$

während oben durch Extrapolation der von Voigt bei höheren Temperaturen bestimmten Temperaturabhängigkeit sich ergab

$$E_{R\,abs} = 3{,}86 \cdot 10^{11}.$$

Die Abweichung ist nur 3 Proz. Der wahrscheinlichste Wert ist

$$\boldsymbol{E_{R\,abs} = 3{,}91 \cdot 10^{11}}.$$

Eine ähnliche Betrachtung läßt sich für den Elastizitätsmodul von Steinsalz in Richtung der Oktaedernormalen durchführen. Sein Wert bei Zimmertemperatur ergibt sich mit Hilfe der Beziehung [1])

$$e_W + 3\,e_O - 4\,e_R = 0 \qquad (5)$$

zu

$$E_O = 3{,}25 \cdot 10^{11}.$$

Voigt [2]) hat zwischen der Zimmertemperatur und etwa $+ 90^0$ C den Temperaturkoeffizienten der genannten Konstanten bestimmt zu (die Temperatur umgerechnet in Celsius)

$$\gamma = 4{,}16 \cdot 10^{-4}.$$

Durch Extrapolation auf den absoluten Nullpunkt erhält man

$$E_{O\,abs} = 3{,}57 \cdot 10^{11}.$$

Andererseits ergibt sich aus (5) mit Hilfe der oben für den absoluten Nullpunkt bestimmten Werte für E_W und E_R

$$E_{O\,abs} = 3{,}60 \cdot 10^{11}.$$

Die Abweichung ist 1 Proz.

Man kann somit auch für den Elastizitätsmodul in Richtung der Rhombendodekaeder- und Oktaedernormalen auf die Berechtigung der Extrapolation von bei höheren Temperaturen gemessenen Werten auf

---

[1]) Voigt, Wied. Ann. **35**, 642, 1888.
[2]) Derselbe, Pogg. Ann., Erg.-Bd. **7**, 1, 1876.

solche bei tiefen Temperaturen schließen, während sich dies ja oben für den Elastizitätsmodul in Richtung der Würfelnormalen unmittelbar aus dem Experiment ergab. Da die Konstanz des Temperaturkoeffizienten damit für drei Konstanten sichergestellt ist, kann man es wohl auch bei allen Alkalihalogeniden für alle derartigen Konstanten annehmen, vor allem auch für die Kompressibilitäten, bei denen ein Nachweis schwierig ist.

Die von Slater vorgenommene Extrapolation erscheint somit berechtigt, immerhin sind die von ihm für den absoluten Nullpunkt bestimmten Kompressibilitäten kaum genauer als etwa 5 bis 10 Proz.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Madelung, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die Experimente gemacht wurden, für viele wertvolle Ratschläge herzlichen Dank zu sagen.

Frankfurt a. M., Institut für theoretische Physik, Februar 1925.

Über das Beugungsvermögen der Atome für Röntgenstrahlen.

Von **H. Mark** und **S. Tolksdorf** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 23. März 1925.)

Wasserfreies $SrCl_2$ kristallisiert kubisch im Flußspattyp mit der Kantenlänge $a = 7{,}00$ Å; aus den Intensitäten der Interferenzen ist zu schließen, daß das Beugungsvermögen der Ionen für die verwendeten Strahlungen nicht einfach proportional ihrer Elektronenzahl gesetzt werden kann.

Einleitung. Sir W. H. Bragg hat bekanntlich empirisch festgestellt[1]), daß das Beugungsvermögen der Atome für Röntgenstrahlen annähernd proportional der Zahl der im Atom enthaltenen Elektronen ist. Dies ist theoretisch dann zu erwarten, wenn sämtliche Elektronen als frei und als voneinander unabhängig angesehen werden können. Bragg gründete seinen Schluß besonders auf die Tatsache, daß diejenigen Netzebenen, die mit Atomen von gleicher Elektronenzahl gleich dicht belegt sind, in denjenigen Ordnungen, für welche der Strukturfaktor proportional $(B_1 - B_2)$ ist (B = Beugungsvermögen des Atoms), nicht auftreten. Es fehlen z. B. beim KCl sämtliche Ebenen, deren drei Indizes ungerade sind; sie besitzen nach Bragg den Strukturfaktor

$$S = 4\varkappa(B_1 - B_2) = 4\varkappa(18 - 18)$$

($\varkappa$ ist ein Proportionalitätsfaktor)

und fallen weg, weil die beiden Ionen, mit gleichen Elektronenzahlen gegeneinander wirkend, sich in ihren Beugungseffekten gerade auslöschen.

Demgegenüber kann man den Standpunkt vertreten, daß dies gegenseitige Aufheben seinen Grund nicht nur in der Gleichheit der Elektronenzahlen hat, sondern auch durch die übrige äußerst ähnliche physikalische Konstruktion der beiden Ionen bedingt sei, daß es also neben der Zahl der Elektronen auch auf die Art ihrer Bindung im Ion ankommt. Man könnte diesen Standpunkt prüfen, wenn es gelänge, Ionen von gleicher Elektronenzahl, aber im übrigen von verschiedenem Aufbau im Gitter gegeneinander zur Wirkung zu bringen. Dies ist beim $SrCl_2$ möglich. Dieses Salz kristallisiert in seiner wasserfreien Modifikation nach dem CaF_2-Typus und enthält Netzebenenscharen (100, 111 usw.), in denen aufeinanderfolgende Ebenen abwechselnd von Sr-Ionen bzw.

[1]) Zum Beispiel ZS. f. anorgan. Chem. **90**, 153, 1915; vgl. auch P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, S. 93 ff. Dieselbe Frage haben Debye und Scherrer in ihrer Arbeit über Atombau (Phys. ZS. **19**, 474, 1918) behandelt; ebenso E. Schiebold gelegentlich der Strukturbestimmung des MgO.

Cl_2-Gruppen gleich dicht belegt sind. Da unter Berücksichtigung der Ionisierungen Sr die Elektronenzahl 36 und Cl die Zahl 18 besitzt, hat man hier Netzebenen vor sich, welche mit der gleichen Zahl von Elektronen belegt sind, jedoch so, daß ihre Zusammenfassung zu Atomen verschieden ist; das eine Mal treten 36 zu einem Sr-Atom, das andere Mal 18 zu einem Cl-Atom zusammen. Kommt es nur auf die Zahl der Elektronen an, dann müssen die fraglichen Ebenen völlig ausgelöscht sein, spielt auch die Art der Bindung eine Rolle, dann müssen sie auftreten. In den folgenden Versuchen haben wir diese Frage experimentell geprüft und gefunden, daß die oben erwähnten Ebenen auftreten.

Die Basiszelle des wasserfreien Strontiumchlorids. Strontiumchlorid bildet außer der wasserfreien Modifikation noch mit $2\,H_2O$ ein monoklin kristallisierendes und mit $6\,H_2O$ ein trigonales Hydrat[1]). Über die Kristallform des wasserfreien Salzes existieren keine näheren Angaben, vermutlich ist es mit dem kubischen[2]) $CaCl_2$ isomorph. Wir erhielten aus käuflichem wasserfreien $SrCl_2$ durch Erhitzen auf 150° ein Produkt, welches die Analysenwerte:

Cl gefunden	= 44,7 Proz.
Cl berechnet für $SrCl_2$ . . .	= 44,6 „

ergab. Da es uns darauf ankam, die wasserfreie Substanz möglichst rein röntgenographisch zu untersuchen, wurde das erhaltene Produkt in einer heißen Reibschale gepulvert, sofort in dünnwandige Glaskapillaren eingeschmolzen und in diesen aufgenommen. Eine von einem derartigen Präparat nach Wochen gemachte Analyse zeigte, daß die Zusammensetzung konstant geblieben war und sich jedenfalls nicht mehr als 1 Proz. des Hydrates gebildet hatten.

Nun wurden zunächst Debye-Scherrer-Diagramme mit mehreren Strahlungen aufgenommen und unter der Annahme ausgewertet, daß $SrCl_2$ dem kubischen System angehört. Es ließen sich auch tatsächlich sämtliche auftretenden Interferenzen durch eine reguläre quadratische Form von der Kantenlänge $a = 7{,}00$ Å mit guter Übereinstimmung wiedergeben. Die Tabellen 1, 2 und 3 enthalten die diesbezüglichen Zahlen.

Aus dem Molekulargewicht 158,6 und der Dichte 3,05 ergibt sich die Anzahl der Molekeln pro Basiszelle zu 4,10, was der ganzen Zahl 4 innerhalb der Fehlergrenzen nahekommt.

---

[1]) Mügge, Neues Jahrb. f. Min. 1, 145, 1888; P. v. Groth, Chem. Kristallographie I. Band p. 236, 238.

[2]) P. v. Groth, Chem. Kristallographie I. Band p. 208.

Da uns keine Einkristalle zur Verfügung standen und die Möglichkeit der Herstellung solcher überhaupt gering erscheint, war eine direkte Vermessung der Identitätsperioden nicht möglich. Da aber alle Interferenzen auf sämtlichen Diagrammen durch die gewählte Basis wiedergegeben werden, scheint uns die Annahme einer größeren Grundzelle als durch die Experimente zumindest nicht gestützt.

Tabelle 1.

Debye-Scherrer-Diagramm mit Cu-Strahlung, unfiltriert.

$$\lambda = 1{,}54\,\text{Å}. \quad \sin\frac{\vartheta}{2} = 0{,}110\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung		Intensität geschätzt
22,2	11° 6′	0,193	0,191	111	α	schw
			0,198	200	β	
24,2	12 6	0,210	0,220	200	α	schw
34,4	17 12	0,294	0,281	220	β	s schw
37,7	18 45	0,320	0,313	220	α	s st
40,0	20 0	0,342	0,343	222	β	s schw
42,4	21 12	0,362	0,365	311	α	schw
44,4	22 12	0,378	0,380	222	α	schw
46,6	23 18	0,395	0,397	400	β	s schw
53,6	26 45	0,449	0,440	400	α	st
			0,442	420	β	
56,3	28 12	0,473	0,480	331	α	schw
59,0	29 30	0,492	0,491	422	β	mst
			0,492	420	α	
62,8	31 24	0,520	0,515	333	β	s s schw
				511	β	
66,6	33 18	0,548	0,540	422	α	st
69,0	34 30	0,566	0,563	440	β	s schw
71,2	35 36	0,581	0,573	333	α	mst-schw
				511	α	
73,2	36 36	0,596	0,595	442	β	s s schw
78,7	39 20	0,634	0,625	440	α	schw-mst
83,0	41 30	0,663	0,660	600	α	schw
			0,660	442	α	
89,8	44 45	0,705	0,696	620	α	st
92,0	46 0	0,719	0,720	533	β	s s schw
94,0	47 0	0,731	0,730	622	α	s schw
99,0	49 30	0,766	0,764	444	α	mst
100,0	50 0	0,766	0,764	553	β	s schw
102,0	51 0	0,777	0,788	533	α	s schw
105,2	52 30	0,794	0,792	640	α	schw
112,4	56 12	0,831	0,823	642	α	st
116,8	58 24	0,852	0,845	553	α	schw
124,8	62 24	0,886	0,880	800	α	schw
130,0	65 0	0,906	0,906	820	α	s schw
				644	α	
136,0	68 0	0,927	0,932	660	α	schw
140,0	70 0	0,939	0,934	822	α	st
146,4	73 12	0,957	0,958	662	α	schw
159,8	79 54	0,984	0,985	840	α	schw

Tabelle 2.

Debye-Scherrer-Diagramm mit Cu-Strahlung, filtriert (*Ni*-Folie).

$\lambda = 1{,}54$ Å. $\sin\frac{\vartheta}{2} = 0{,}110\sqrt{h^2+k^2+l^2}$.

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität geschätzt
21,7	10° 51′	0,188	0,191	111	schw
25,7	12 51	0,222	0,220	200	s schw
37,7	18 51	0,322	0,313	220	st
39,9	19 57	0,341	0,343	222	s s schw
42,1	21 3	0,360	0,365	311	schw
44,1	22 3	0,375	0,380	222	schw
53,3	26 39	0,448	0,440	400	mst
58,9	29 27	0,491	0,492	420	mst
66,3	33 9	0,547	0,540	422	mst
71,3	35 39	0,583	0,573	{333} {511}	schw
78,1	39 3	0,630	0,625	440	mst
82,5	41 15	0,659	{0,660 0,660}	600 442	{ schw
89,7	44 51	0,705	0,696	620	mst
104,1	52 3	0,788	0,788	533	schw
111,7	55 51	0,828	0,823	642	st
115,7	57 51	0,847	0,845	553	mst
131,7	65 51	0,912	0,906	{820} {644}	s s schw
138,7	69 21	0,936	0,934	822	st

Die Anordnung der Atomschwerpunkte. Die Kristallklasse des $SrCl_2$ ist unbekannt, es kommen also für die Lokalisierung der Atomschwerpunkte zunächst alle kubischen Raumgruppen in Frage. Durch die aus der Tabelle 1 zu entnehmende Tatsache, daß nur Ebenen auftreten, bei welchen alle drei Indizes entweder gerade oder ungerade sind, ist das Vorhandensein einer allseitig flächenzentrierten Raumgruppe erwiesen. Macht man noch die durch alle bisherigen Erfahrungen nahegelegte Annahme, daß sowohl die vier Sr-Ionen als auch die acht Cl-Ionen untereinander kristallographisch gleichwertig sind, so bleiben nur die drei Raumgruppen T_h^3, O^3 und O_h^5 zur Diskussion übrig. Die vierzähligen Sr-Ionen haben in allen drei Gruppen die gleichen Koordinaten

$$0\ 0\ 0, \quad \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}\ 0, \quad \tfrac{1}{2}\ 0\ \tfrac{1}{2}, \quad 0\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}$$

und unterscheiden sich nur durch ihre Eigensymmetrie; dasselbe ist bei den achtzähligen Cl-Ionen der Fall, deren Koordinaten

$$\begin{array}{llll} \tfrac{1}{4}\ \tfrac{1}{4}\ \tfrac{1}{4}, & \tfrac{1}{4}\ \tfrac{3}{4}\ \tfrac{3}{4}, & \tfrac{3}{4}\ \tfrac{1}{4}\ \tfrac{3}{4}, & \tfrac{3}{4}\ \tfrac{3}{4}\ \tfrac{1}{4}, \\ \tfrac{3}{4}\ \tfrac{3}{4}\ \tfrac{3}{4}, & \tfrac{3}{4}\ \tfrac{1}{4}\ \tfrac{1}{4}, & \tfrac{1}{4}\ \tfrac{3}{4}\ \tfrac{1}{4}, & \tfrac{1}{4}\ \tfrac{1}{4}\ \tfrac{3}{4} \end{array}$$

sind.

$SrCl_2$ besitzt also dieselbe Atomanordnung wie CaF_2.

Die Strukturfaktoren der wichtigsten Ebenen enthält die Tabelle 4. Aus ihr geht hervor, daß für den Fall, daß das Beugungsvermögen des Sr-Ions exakt doppelt so groß ist als das des Cl-Ions, die Ebenen 200, 222, 420, 442, 600, 622, 640 usw. ausgelöscht sein müssen. Auf sämtlichen Diagrammen sind aber die fraglichen Ebenen aufgetreten, und

Tabelle 3.

Debye-Scherrer-Diagramm von $SrCl_2$ mit Zn-Strahlung.

$$\lambda = 1{,}436\ \text{Å}. \quad \sin\frac{\vartheta}{2} = 0{,}1025\sqrt{h^2+k^2+l^2}.$$

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität geschätzt
20,0	10° 12′	0,177	0,178	111	schw
22,4	11 12	0,194	0,205	200	s schw
29,2	14 18	0,247	0,259	220 β	schw
32,8	16 24	0,283	0,290	220	st
38,6	19 18	0,331	0,340	311	schw
42,3	21 9	0,361	0,355	222	s schw
43,8	21 54	0,372	0,369	400 β	s schw
47,8	23 54	0,405	0,410	400	mst
52,8	26 24	0,445	0,448	331	schw
55,2	27 30	0,462	0,459	420	s s schw
59,8	29 54	0,499	0,504	422	st
64,0	32 0	0,530	0,534	333 / 511	schw
70,8	35 24	0,579	0,582	440	mst
74,6	37 18	0,607	0,615	442 / 600	s schw
80,4	40 12	0,645	0,649	620	mst
83,6	41 48	0,667	0,666	640 β	s s schw
86,4	43 12	0,684	0,680	622	s schw
90,8	45 24	0,712	0,710	444	schw
94,2	47 6	0,732	0,740	640	s schw
99,8	49 54	0,765	0,768	642	st
103,0	51 30	0,783	0,788	553	mst
114,0	57 0	0,839	0,847	820 / 644	s s schw
120,2	60 6	0,867	0,869	660	s st
125,0	62 30	0,887	0,893	662	schw

zwar so intensiv, daß von einer ganzen Reihe neben den K_α-Linien auch die K_β-Linien deutlich festzustellen waren.

Das Beugungsvermögen des Sr-Ions mit 36 Elektronen ist also für die verwendeten Strahlungen nicht genau doppelt so groß als das des Cl-Ions mit 18 Elektronen, und es kommt bei der Beugung der Röntgenstrahlen nicht bloß auf die Zahl der Elektronen im Atom an, sondern —

Tabelle 4. Strukturfaktor der wichtigsten Ebenen von $SrCl_2$.

Indizierung	S_{Sr}	S_{Cl}	Indizierung	S_{Sr}	S_{Cl}
111	+4	0	533	+4	0
200	+4	−8	551	+4	0
220	+4	+8	553	+4	0
222	+4	−8	555	+4	0
311	+4	0	600	+4	−8
331	+4	0	620	+4	+8
333	+4	0	622	+4	−8
400	+4	+8	640	+4	−8
420	+4	−8	642	+4	+8
422	+4	+8	644	+4	−8
440	+4	+8	660	+4	+8
442	+4	−8	662	+4	−8
444	+4	+8	800	+4	+8
511	+4	0	820	+4	−8
531	+4	0	840	+4	+8

ganz gemäß der Ewaldschen Dispersionstheorie der Röntgenstrahlen — auch auf die Art ihrer Bindung im Atom [1]).

Obwohl uns durch die große Zahl der beobachteten fraglichen Ebenen dieser Befund sicher zu sein schien, wollten wir ihn doch noch unter Verwendung größerer Meßgenauigkeit überprüfen. Da eine einfache Vergrößerung des Durchmessers der Debye-Scherrer-Kamera zu sehr langen Expositionszeiten genötigt hätte, haben wir einen Apparat benutzt, welcher der Bohlinschen Kamera [2]) nachgebildet war. Um die ganze reflektierende Fläche mit parallelem Röntgenlicht zu bestrahlen, wurde der Spalt so unterteilt, daß jeder Einzelspalt nur eine Divergenz von 2 bis 3° zuließ. Diejenigen Reflexionen, welche in der Nähe der „eingestellten" Reflexion liegen, erscheinen hierbei als leidlich scharfe Linien, deren Abstand infolge des großen Durchmessers der Kamera (400 mm) etwa 15 mm beträgt, so daß eine sichere Unterscheidung der einzelnen Interferenzen jedenfalls gewährleistet ist. Die Tabelle 5 enthält die Indizierung eines mit Fe-K-Strahlung $\lambda = 1{,}936$ erhaltenen Diagrammes; man sieht, daß hier die Ebenen 222, 420 und 422 mit merklicher Intensität auftreten.

Im ersten Abschnitt wurde erwähnt, daß außer der kubischen Modifikation noch zwei niedrig symmetrische Hydrate existenzfähig sind. Dies

[1]) Also wohl auf ihre Eigenfrequenz ω_s (vgl. ebenfalls P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **49**, 1, 127, 1916) oder auf die spezielle Art der räumlichen Anordnung.

[2]) H. Bohlin, Ann. d. Phys. **61**, 421, 1920.

Tabelle 5.

Diagramm mit Fe-Strahlung, $\lambda = 1{,}936$, und Einstellung auf die 111-Ebene.

$$\sin\frac{\vartheta}{2} = 0{,}1380\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

e in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität geschätzt
36,4	13° 54′	0,239	0,239	111	schw
61,0	23 15	0,393	0,390	220	mst
68,8	26 18	0,443	0,458	311	schw
77,4	29 33	0,492	0,478	222	s schw
96,4	36 48	0,599	0,601	331	schw
98,4	37 36	0,611	0,617	420	s schw
107,9	41 15	0,660	0,677	422	mst
112,9	43 10	0,685	0,702	440 β	schw
118,6	45 20	0,710	0,716	333 511	mst
132,4	50 36	0,773	0,780	440	st
142,4	54 24	0,812	0,816	531	schw
146,9	56 12	0,830	0,827	442	s schw

gibt der Möglichkeit Raum, daß bei nicht völligem Ausschluß von Feuchtigkeit in dem Präparat der kubischen Substanz ein gewisser Prozentsatz Hydrat entstehen könnte, dessen Debye-Scherrer-Kreise das Vorhandensein der gesuchten Interferenzen vortäuschen könnten. Um diese Fehlerquelle auszuschließen, haben wir ein in der geschilderten Weise (vgl. S. 682) hergestelltes Präparat einmal sofort und einmal nach mehreren Wochen aufgenommen. Die Bilder waren identisch, woraus hervorgeht, daß nicht einmal in dieser langen Zeit solche Mengen eines Hydrats entstehen, welche im Röntgenbild sichtbar würden. Auch die bereits erwähnte zeitliche Konstanz der Analysenwerte spricht für die Reinheit der verwendeten Aufnahmepräparate.

Zusammenfassung. Wasserfreies Strontiumchlorid kristallisiert kubisch im Flußspattyp mit der Kantenlänge $a = 7{,}00$ Å; aus den Intensitäten der Interferenzen ist zu schließen, daß für die verwendeten Strahlungen (Zn-, Cu-, Fe-K-Strahlung) das Beugungsvermögen der Ionen nicht einfach proportional ihrer Elektronenzahl gesetzt werden kann.

Ein einfacher Versuch zur Auffindung eines selektiven Effektes bei der Zerstreuung von Röntgenstrahlen.

Von **H. Mark** und **L. Szilard** in Berlin-Dahlem.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 23. Juni 1925.)

Es wird eine Methode angegeben, die eine sprunghafte Änderung im Beugungsvermögen für Röntgenstrahlen mit großer Empfindlichkeit nachzuweisen gestattet. Sie beruht darauf, daß von der Oktaederebene des RbBr in erster Ordnung zwar keine Röntgenstrahlung reflektiert wird, welche das Brom- und Rubidiumion in gleicher Weise zerstreuen, die Reflexion aber auftritt, sobald die Strahlung vom Bromion selektiv anders gebeugt wird als vom Rubidiumion. Eine solche selektive Beugung wurde z. B. für Strontium-$K\alpha$-Strahlung gefunden, welche härter ist als die Absorptionskante des Broms, aber weicher als die des Rb, so daß sie wohl vom Br, nicht aber vom Rb selektiv absorbiert wird.

Bestrahlt man irgend eine Substanz mit Röntgenlicht, so gehen von ihr sekundäre Röntgenstrahlen aus, welche man im Rahmen der klassischen Theorie als Kugelwellen ansehen kann und welche sich dadurch charakterisieren lassen, daß man angibt, wie sich ihre Amplitude zur Amplitude des Primärstrahles verhält und welchen Phasenunterschied die sekundären Kugelwellen gegen die Primärwellen besitzen. Stellt man die Frage, wie sich Phasendifferenz und Amplitudenverhältnis verändern, wenn man die Frequenz des auffallenden Primärstrahles variiert, so ist es wohl sicher, daß man im allgemeinen beide als langsam veränderliche Funktionen der Wellenlänge ansehen darf. Es könnte aber sein, daß bei bestimmten Wellenlängen, welche für die zerstreuende Substanz charakteristisch sind, fast sprunghafte Änderungen auftreten. Wenn man das Bild, welches sich die klassische Theorie vom Zerstreuungsvorgang macht, als richtig ansieht, so muß man z. B. erwarten, daß bei kontinuierlicher Verkleinerung der Primärwellenlänge eine derartige sprunghafte Änderung dann eintritt, wenn man aus dem langwelligen Bereich diesseits der Absorptionskante, innerhalb dessen die Strahlung von der Substanz nur sehr wenig absorbiert wird, durch Überschreiten der Absorptionskante in denjenigen Frequenzbereich eintritt, in welchem die Strahlung sehr stark absorbiert wird. Dies ist um so mehr zu erwarten, als der von der klassischen Theorie geforderte Zusammenhang zwischen Amplitude und Phase der sekundären Kugelwellen einerseits, und dem Absorptionskoeffizienten andererseits für das optische Gebiet sich in dem bekannten anomalen Gange des Brechungsindex in der Nähe der Absorptionslinie widerspiegelt.

Um eine derartige, etwa vorhandene sprunghafte Änderung im Gebiet der Röntgenfrequenzen wirklich nachzuweisen, kann man die

Reflexionen von Röntgenstrahlen an einem Rubidiumbromidkristall untersuchen; Rubidium und Brom stehen im periodischen System nahe beisammen, sie sind nur durch ein Edelgas voneinander getrennt. Da bei der Bildung des Salzes das Rubidiumion ein Elektron abgegeben und das Bromion eines aufgenommen hat, ist außerdem die Elektronenzahl der beiden Ionen die gleiche. Es ist daher nach der bisherigen Erfahrung[1]) — von selektiven Effekten abgesehen — zu erwarten, daß Röntgenstrahlen von beiden Ionen in gleicher Weise zerstreut werden. Belichtet man z. B. die (111)-Ebene (Oktaederebene) von Rubidiumbromid unter dem Glanzwinkel in erster Ordnung mit Kupfer *K*-Strahlen, so ist zu erwarten, daß keine Reflexion eintritt; denn die (111)-Ebenen sind abwechselnd gleich dicht mit Brom und Rubidiumionen belegt, und wenn diese Ebenen die Röntgenstrahlen in gleicher Weise zerstreuen, so heben sich ihre Wirkungen gegenseitig gerade auf. Tatsächlich fanden wir diese Reflexion bei Verwendung von Kupfer-, Eisen-, Kobalt- oder Zinkstrahlung vollkommen ausgelöscht. Belichtet man aber mit einer Wellenlänge, welche von Bromionen anders zerstreut wird, als von Rubidiumionen, so muß die Reflexion auftreten. Dies liefert eine empfindliche Methode, um einen Sprung in Phase oder Amplitude der sekundären Kugelwellen nachzuweisen.

Wir haben nun an mehreren wohlausgebildeten Rubidiumbromidkristallen von etwa 6 mm Kantenlänge die Oktaederebene angeschliffen und dann Strontium-$K\alpha$-Strahlung daran in verschiedenen Ordnungen reflektiert. Diese Strahlung ist ein wenig härter als die Absorptionskante des Broms, aber weicher als die betreffende Kante des Rubidiums; ihre Wellenlänge liegt in dem schmalen Bereich zwischen den beiden Kanten und die Strahlung wird daher vom Brom selektiv absorbiert, nicht aber vom Rubidium. Wenn sie daher vom Brom auch anders zerstreut wird als vom Rubidium, so müßten nunmehr die sonst ausgelöschten Reflexionen der ungeraden Ordnungen von (111) hier auftreten. Sie treten in der Tat mit recht merklicher Intensität auf, dagegen verhält sich der Kristall der Emissionslinie des Broms gegen über wie gegen Kupferstrahlung. Die Emissionslinie des Broms wird also vom Bromion nicht merklich selektiv zerstreut, wie man dies nach einer Arbeit von R. Clark und W. Duane[2]) hätte erwarten können.

---

[1]) W. H. und W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. **88**, 428, 1913; **89**, 248, 1914, und W. P. Davey, Phys. Rev. **21**, 143, 1923.

[2]) R. Clark und W. Duane, Journ. Optical Soc. **8**, 90, 1922.

Zur Herstellung der verwendeten Rubidiumbromidkristalle haben wir reinstes RbBr aus fast gesättigter wässeriger Lösung durch langsames Abdunsten auskristallisiert; nach mehreren Wochen bildeten sich hierbei neben unbrauchbaren Kristalldrusen auch ganz wasserklare Würfel bis zu 6 mm Kantenlänge. Die Analyse mehrerer solcher Kristalle ergab einen Bromgehalt von 48,10, 48,35, 48,45 Proz., während sich 48,33 Proz. berechnet. Da es uns nicht gelang, die Oktaederebene als Wachstumsfläche zu erhalten, haben wir sie durch Anschleifen für die spektroskopischen Aufnahmen freigelegt. Da der Kristall sehr hygroskopisch

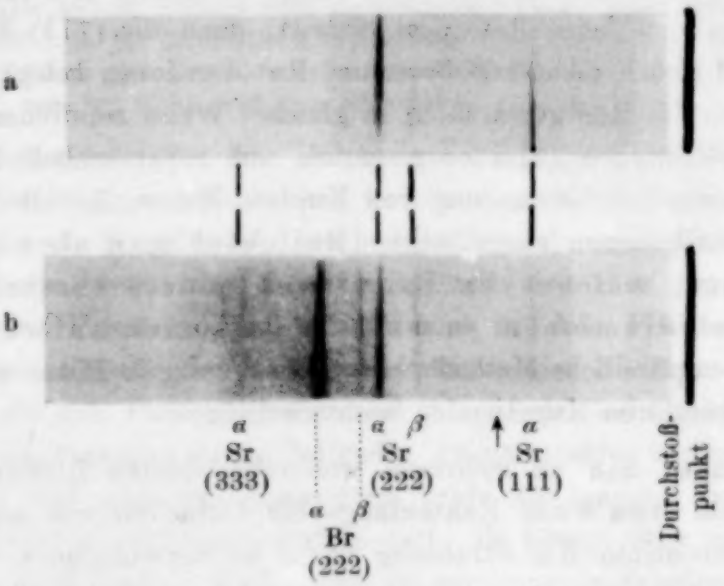


Fig. 1.

ist, muß man dabei schnell verfahren und ihn sofort mit einem wasserschützenden Lack überziehen, weil er sonst in kurzer Zeit unbrauchbar wird.

Die Fig. 1a zeigt eine Spektralaufnahme von Strontiumstrahlung an der (111)-Ebene in einer Seemannschen Kamera. Man erkennt die erste und zweite Ordnung der Reflexion, welche der Lage nach genau mit der theoretisch geforderten übereinstimmen (vgl. Tabelle 1). Das Intensitätsverhältnis ist jedoch zugunsten der ersten Ordnung verschoben, da bei dieser Aufnahme — welche im wesentlichen die Auffindung der ersten Ordnung bezweckte — die Wackelvorrichtung so eingestellt war, daß der Kristall in der Reflexionsstellung erster Ordnung etwa fünf- bis achtmal solange verweilte, als unter dem Glanzwinkel der zweiten Ordnung.

Die Fig. 1b zeigt eine Spektralaufnahme eines anderen RbBr-Kristalls in derselben Kamera. Diesmal wurde eine Antikathode aus $SrBr_2$ verwendet; die Drehung des Kristalls erfolgte gleichmäßig. Man kann

Tabelle 1.

Kristall Nr.	Verwendete Strahlung	Abstand der Linie vom Nullpunkt in Millimeter $1^0 = 2{,}54$ mm	$\vartheta/2$ gefund.	sin $\vartheta/2$ gefund.	sin $\vartheta/2$ berechn.	Indizierung
1 Br = 48,10 Proz.	Cu K $\lambda_\beta = 1{,}389$ $\lambda_\alpha = 1{,}541$	51,5	20° 20′	0,347	0,348	222 β
		57,2	22 35	0,384	0,385	222 α
		112,2	44 10	0,696	0,696	444 β
		128,0	40 20	0,769	0,770	444 α
3 Br = 48,45 Proz.	Zn K $\lambda_\beta = 1{,}294$ $\lambda_\alpha = 1{,}435$	48,0	18° 55′	0,323	0,323	222 β
		53,8	21 10	0,360	0,359	222 α
		102,3	40 15	0,646	0,646	444 β
		116,5	45 50	0,717	0,718	444 α
2 Br = 48,35 Proz.	Cu K + Sr K $\lambda_\beta = 0{,}779$ (Sr) $\lambda_\alpha = 0{,}875$ (Sr)	16,1	6° 20′	0,110	$0{,}109_5$	111 Sr α
		28,4	11 10	0,194	0,194	222 Sr β
		32,4	12 45	0,220	0,219	222 Sr α
		49,0	19 15	0,329	0,329	333 Sr α
		51,5	20 20	0,347	0,348	222 Cu β
		57,3	22 35	0,385	0,385	222 Cu α
		58,2	22 55	0,389	0,388	444 Sr β
		66,2	26 5	0,439	0,438	444 Sr α
1 Br = 48,10 Proz.	Sr K $\lambda_\beta = 0{,}779$ $\lambda_\alpha = 0{,}875$	16,1	6° 20′	0,110	0,1095	111 α
		28,3	11 10	0,193	0,194	222 β
		32,4	12 45	0,219	0,219	222 α
		49,1	19 20	0,330	0,329	333 α
		58,2	22 55	0,388	0,388	444 β
		66,2	26 5	0,439	0,438	444 α
2 Br = 48,35 Proz.	Br K + Sr K $\lambda_\beta = 0{,}929$ $\lambda_\alpha = 1{,}040$	16,0	6° 20′	0,110	$0{,}109_5$	111 Sr α
		28,2	11 6	0,192	0,194	222 Sr β
		32,0	12 36	0,217	0,219	222 Sr α
		33,8	13 20	0,231	0,232	222 Br β
		38,0	15 0	0,259	0,260	222 Br α
		47,8	18 50	0,323	0,329	333 Sr α

auf diesem Diagramm zunächst die erste Ordnung der Strontiumlinie erkennen (Sr α 111); etwa 2 mm links von ihr müßte die erste Ordnung der Bromemissionslinie liegen (durch einen Pfeil angedeutet); sie ist jedoch nicht[1]) vorhanden, obwohl, wie man an den Reflexionen der zweiten Ordnungen erkennen kann, die Intensitäten der Brom- und Strontiumstrahlung im Primärstrahl von derselben Größe waren.

Die Tabelle 1 enthält die Vermessung der beiden Aufnahmen sowie noch einiger mit anderen Strahlungen hergestellter Diagramme.

Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie und Institut für theoretische Physik der Universität.

[1]) Wenigstens nicht mit einer merklichen Intensität.

Über elastische Hysteresis und innere Spannungen in gebogenen Steinsalzkristallen.

Von **M. Polanyi** und **G. Sachs.**

Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.

Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1925.)

Inhomogene Verformung homogener Stoffe. — Verformung inhomogener Stoffe — Spannungsverfestigung, Orientierungsverfestigung und Kristallverfestigung. — Geglühtes Steinsalz. — Elastische Hysteresis und Hookesches Gesetz. — Durchbiegungskurven bei wechselnder Biegerichtung. — Nachweis innerer Spannungen durch Ablösung der Oberflächenschichten mit Wasser im entlasteten Zustande.

Bei bleibender Verformung fester Körper ändert sich deren Tragfähigkeit. In den meisten Fällen steigt die getragene Last mit zunehmender Verformung an, eine Erscheinung, die als Verfestigung bezeichnet wird.

Die Auffassung der Verfestigung ist zurzeit nicht einheitlich. Es liegt besonders eine Aufspaltung der Ansichten vor, deren Ausgangspunkte durch zwei Tatsachen gegeben sind:

1. Bei Dehnung eines Stabes wächst der Verformungswiderstand, bei nachfolgender Stauchung ist der Verformungswiderstand (gegen den Ausgangszustand) herabgesetzt [1]).

2. Jede Kaltverformung steigert die Härte, also einen im großen ganzen ungerichteten Verformungswiderstand [2]).

Im folgenden soll untersucht werden, wieweit diese beiden „Verfestigungen" bei der Verformung von Steinsalz eine Rolle spielen. Hierzu wollen wir zunächst das gegenwärtige Bild der beiden Erscheinungen wiedergeben.

1. Spannungsverfestigung.

a) **Inhomogene Beanspruchung eines homogenen Körpers.** Dieser Fall ist von elastizitätstheoretischer Seite untersucht worden [3]).

---

[1]) W. Voigt, Diss. Königsberg 1874. J. Bauschinger, Ziviling. **27**, 299—348, 1881; Mitt. Mech.-Techn. Labor. München, Heft 13, 1886.

[2]) Z. B. P. Goerens, Ferrum **10**, 65—81, 112—121, 137—151, 1912/13; vgl. Stahl u. Eisen **33**, 438—444, 1913; F. Körber u. J. H. Wieland, Mitt. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenf. **3**, 57—87, 1921; vgl. ZS. f. Metallkunde **14**, 207—211, 1922. G. Sachs, Mechanische Technologie der Metalle, Leipzig 1925, S. 32, 71, 152.

[3]) H. Hencky, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **4**, 223—234, 1924; vgl. ZS. f. Metallkunde **17**, 68—69, 1925; vgl. auch die in ZS. f. Phys. **31**, 748, 1925, zitierten brieflichen Mitteilungen von Herrn E. B. Wolff.

Das Bild ist das Ergebnis von Ableitungen, die von der Voraussetzung eines „ideal plastischen" Körpers ausgehen, d. h. eines Körpers, bei dem entsprechend Fig. 1 bei Erreichung eines bestimmten Wertes einer Spannungsfunktion (Schubspannung) bleibende Verformung an der betreffenden Stelle eintritt. Eine Erhöhung der Beanspruchung über diesen Wert hinaus wird ausgeschlossen. Ein isotroper, homogener [1]) und ideal plastischer Körper zerfällt bei inhomogener Beanspruchung (z. B. Biegung, Torsion) über eine gewisse Grenze hinaus in einen plastischen und einen elastischen Bereich. Die Größe des plastischen Bereiches nimmt mit steigender Verformung zu, und zugleich wächst die Spannung im noch nicht plastizierten Bereich. Dabei erhöht sich der Widerstand gegen weitere Verformung. Diese „Spannungsverfestigung" ist durch folgende Merkmale gekennzeichnet:

Fig. 1.

Spannungs-Verformungskurve d. ideal-plastischen Körpers.

Der Betrag der Spannungverfestigung [2]) ist unter Umständen aus der Spannungsverteilung im plastizierten Körper berechenbar.

Die Spannungsverfestigung ist einseitig, d. h. bei Umkehr der Richtung der Beanspruchung zeigt sich eine Erniedrigung der Tragfähigkeit („Spannungsentfestigung") von gleichem Betrage, wie die Verfestigung. Inhomogene Verformung bewirkt also eine unsymmetrische Verschiebung des elastischen Beanspruchungsbereiches ohne Veränderung seiner Größe [3]).

Als Begleiterscheinungen der Spannungsverfestigung treten innere Spannungen auf, die durch Abtrennung eines Teiles des Körpers auslösbar sind. Ferner sind bei Belastungsänderungen in gewissen Grenzen Hysteresis- und Nachwirkungserscheinungen zu erwarten.

b) Beanspruchung eines inhomogenen Körpers. Beansprucht man einen inhomogenen Körper, so bewirkt jede Beanspruchung — und sei sie noch so gleichmäßig gedacht (z. B. Zugversuch) — eine inhomogene Verformung — und infolge des Materialzusammenhanges — eine inhomogene

---

[1]) Der Aufbau der Materie läßt nur homogene und inhomogene Diskontinua zu. Das homogene Diskontinuum ist der Kristall, also ein anisotroper Körper. Isotrope Körper sind also inhomogen, wenn auch nur in kleinsten Bereichen. Daher zeigen auch alle amorphen Körper das in folgendem Abschnitt beschriebene Verhalten inhomogener Stoffe.

[2]) Definiert als Veränderung des Verformungswiderstandes gegenüber dem ursprünglichen.

[3]) Anm. bei der Korr.: Vgl. hierzu die soeben erschienene Arbeit von G. Masing u. W. Mauksch, Wiss. Ver. a. d. Siemens-Konzern 4, 74—90, 1925.

Spannungsverteilung. Bei Beanspruchung über eine gewisse Grenze hinaus werden also zunächst einzelne Bereiche des Körpers plastisch, während der Rest nur elastisch angespannt wird [1]).

Infolgedessen sind bei jeder Beanspruchung inhomogener Körper die gleichen Erscheinungen zu erwarten, die als Merkmale inhomogener Beanspruchung beschrieben sind [2]).

2. Orientierungsverfestigung und Kristallverfestigung.

Verschiedene Forscher haben aus ihren Versuchen geschlossen, daß die beobachtete Erhöhung des Widerstandes bei Verformung zum Teil auf inneren Veränderungen der Kristalle beruht. Die Untersuchung einzelner Kristalle hat bei Verformung durch Zug Widerstandserhöhungen nachgewiesen, die nicht als Spannungsverfestigung deutbar sind. Sie beruhen vielmehr auf folgenden beiden Ursachen [3]).

a) Das Gitter dreht sich während der Dehnung gegenüber der Zugachse, was oft so erfolgt, daß die Zugspannung erhöht werden muß, wenn in der Gleitfläche die für die plastische Verformung ausschlaggebende Schubpannung konstant bleiben soll („Orientierungsverfestigung").

b) Die Schubfestigkeit in der Gleitfläche steigt mit zunehmender Verformung an („Kristallverfestigung").

3. Die verschiedenen Verfestigungen am Einkristall.

Wie soeben erwähnt, erscheint beim Einkristall die Wirkung der Orientierungsänderung und der Kristallverfestigung sichergestellt. Dagegen steht die Erörterung noch aus, wieweit Spannungsverfestigung bei Kristallen mitwirken kann. Die beobachtete Einseitigkeit der Verfestigung beim Biegeversuch [4]) ist ein wichtiges Merkmal der Spannungsverfestigung.

---

[1]) G. Tammann, Metallographie. E. Heyn, Metall u. Erz **15**, 411—422, 436—441, 1918; vgl. ZS. d. Ver. d. Ing. **62**, 499, 1918. G. Masing, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **3**, 231—239, 1923.

[2]) G. Sachs, Vortrag im Kongreß f. angew. Math. u. Mech. Dresden 1925; vgl. ZS. f. angew. Math. u. Mech. **5**, 127—129, 1925.

[3]) H. Mark, M. Polanyi u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **12**, 58—116, 1922; vgl. Erg. exakt Naturwiss. **2**, 177—245, 1923. E. Schmid, ZS. f. Phys. **22**, 328—333, 1924.

[4]) W. Voigt, Diss. Königsberg 1874. W. Ewald u. M. Polanyi, ZS. f. Phys. **31**, 139—144, 1925.

Dem scheint zu widersprechen, daß nach der gegenwärtig in der Literatur vertretenen Ansicht [1]) elastische Nachwirkung bei Einkristallen fehlt; doch trifft diese Ansicht nicht zu, da schon Voigt 1874 bei Biegeversuchen an Steinsalzkristallen sehr kleine Nachwirkungen sichergestellt hat [2]). Dem entspricht auch, daß wir bei der Biegung von Steinsalz, wie gezeigt werden soll, elastische Hysteresis festgestellt haben. Auch ein anderes wesentliches Merkmal inhomogener Verformungen, die Anwesenheit innerer Spannungen wird durch die im folgenden beschriebenen Versuche nachgewiesen.

4. Einrichtung der Biegeversuche.

Die Versuche wurden an einem Biegeapparat mit kontinuierlicher Belastung durch einen Schwimmkörper und Wasserabfluß ausgeführt. Die Belastung erfolgte entweder in einem Punkte in der Mitte zwischen

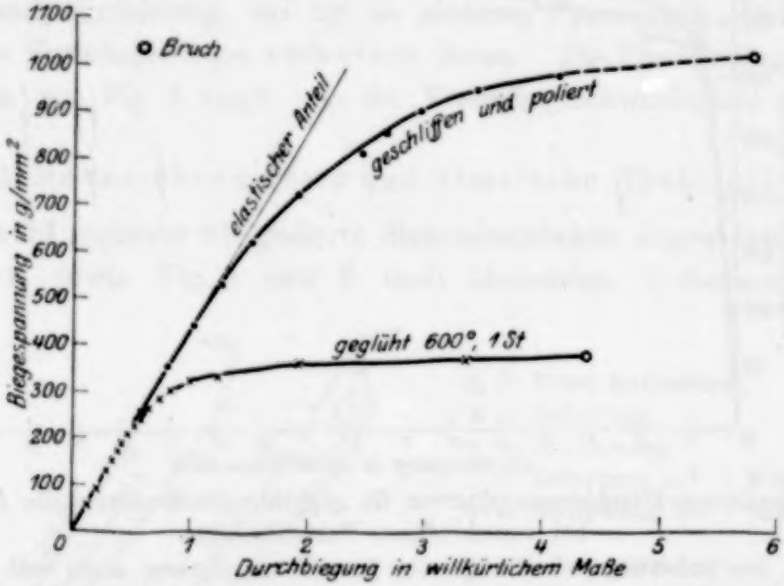


Fig. 2. Spannungs-Durchbiegungskurven für poliertes und geglühtes Steinsalz.

den Auflagern oder zu gleichen Teilen in zwei Punkten, symmetrisch zur Mitte in je 1 cm Abstand von dieser. Einen Unterschied zwischen den beiden Belastungsarten in bezug auf das Ergebnis haben wir nicht beobachtet. Als Auflager dienten zunächst Stahlschneiden; später wurden in Spitzen gelagerte Stahlrollen verwendet, um etwaige Reibungseinflüsse auszuschalten.

---

[1]) H. v. Wartenberg, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 113—122, 1918; G. Masing, ebenda **21**, 686, 1919; vgl. ZS. f. Metallkunde **12**, 33—43, 1920; G. Sachs, Mechanische Technologie der Metalle, Leipzig 1925, S. 130.

[2]) W. Voigt, Diss. Königsberg 1874.

Die Verdrehungen der Stabenden wurden mit Hilfe aufgekitteter Spiegel (Poggendorffsche Anordnung) und einem Fernrohr an einer Skale in 2 bis 3 m Entfernung abgelesen.

5. Versuchsmaterial. Geglühtes Steinsalz.

Für die Versuche stand Steinsalz aus Wieliczka zur Verfügung, das sich durch Dichtigkeit und Gleichmäßigkeit auszeichnete. Die Versuchsstäbchen wurden herausgespalten und in üblicher Weise geschliffen und poliert.

Weiterhin wurden einige Stäbchen im Heraeusofen bei 600° C eine Stunde ausgeglüht.

Fig. 2 zeigt die Spannungs-Durchbiegungskurven für ein geglühtes und ein poliertes Stäbchen. Die Spannungen sind nach den Lehren der

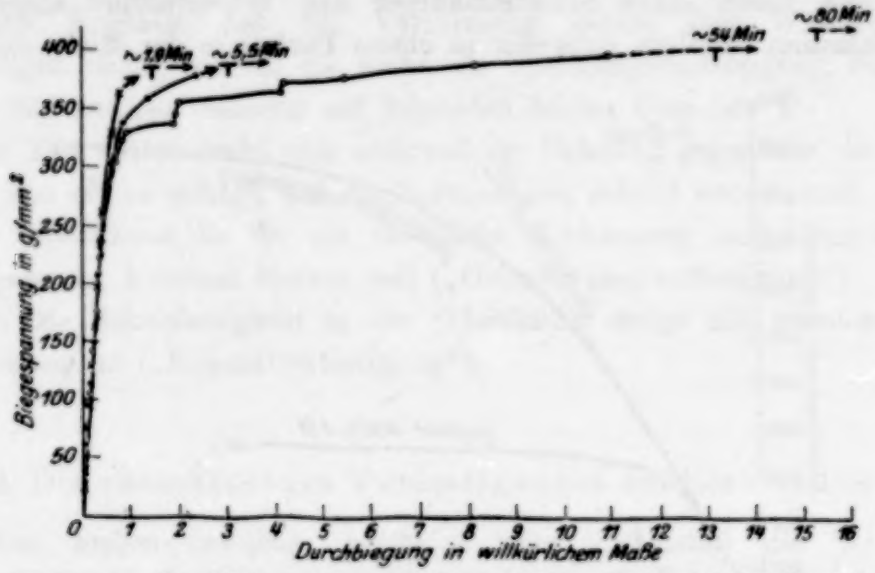


Fig. 3. Spannungs-Durchbiegungskurven für geglühte Steinsalzkristalle (600°, 1 st.) bei verschiedener Versuchsdauer.

⊤ Bruch, → bedeutet, daß die genaue Bruchformänderung nicht mit Sicherheit festzustellen ist.

Elastizitätstheorie berechnet, die Durchbiegungen in einem willkürlichen[1]) Maße derart aufgetragen, daß die ersten Teile der Kurven annähernd zusammenfallen. Dies entspricht der Annahme, daß die Elastizitätsmoduln des polierten und geglühten Materials gleich sind.

Bleibende Verformungen waren bei den geglühten Stäbchen bei Belastungen von etwa 200 g/mm² ab nachweisbar. Die Elastizitätsgrenze geglühter Steinsalzkristalle liegt also sicher unter 200 g/mm². Der Bruch

[1]) Die jenseits der Elastizitätsgrenze angegebenen Spannungen, insbesondere die Bruchspannungen, sind daher größer als die wirklichen. (Vgl. die Spannungsverteilung in Fig. 9.)

erfolgt, wie Fig. 3 zeigt (bei Versuchsdauern von ~ 2 bis 80 Min.), zwischen 380 und 420 g/mm² (Verringerung der Versuchsdauer bewirkt dabei einen geringen Abfall der Bruchspannung).

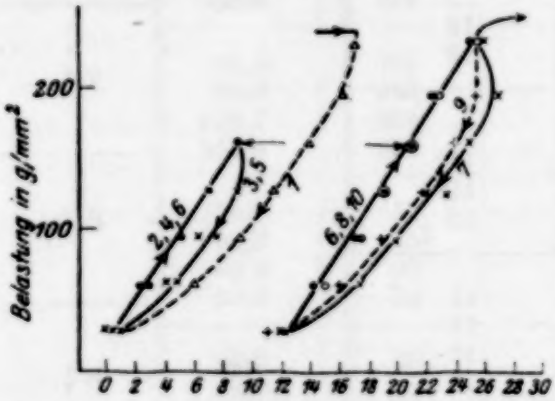
Bei poliertem Steinsalz traten die ersten merklichen bleibenden Formänderungen unter 500 g/mm² ein. Der Bruch erfolgt bei Belastungen über 1000 kg/mm²[1]).

Die Gesamtformänderungen bis zum Bruch sind beim geglühten Material in der Regel größer als beim polierten. Im übrigen nehmen sie, wie Fig. 3 zeigt, mit steigender Versuchsgeschwindigkeit anscheinend ab.

Aus dem Verlauf der Spannungs-Verformungskurve ergibt sich, daß eine Elastizitätsgrenze, definiert als diejenige Spannung, bei der die ersten bleibenden Formänderungen auftreten, bei Steinsalz im Biegungsversuch nicht feststellbar ist. Jedenfalls liegt die Elastizitätsgrenze bei polierten Stäben unter 500 g/mm², bei geglühten unter 200 g/mm²[2]). Je feiner die Versuchseinrichtung, bei um so niederen Spannungen dürften sich bleibende Formänderungen nachweisen lassen. Die Elastizitätsgrenze ist außerdem, wie Fig. 3 zeigt, von der Versuchsgeschwindigkeit abhängig.

6. Hookesches Gesetz und elastische Hysteresis.

Sowohl geglühte wie polierte Steinsalzstäbchen zeigen entsprechend Tabelle 1, sowie Fig. 4 und 5 nach bleibenden Verformungen aus-



Δ = Erste Entlastung,
● = Belastung,
× = Entlastung,
○ = Belastung mit 1 Minute Ruhe,
+ = Entlastung mit 1 Minute Ruhe.

Die Zahlen stimmen mit denen der ersten Spalte von Tabelle 1 überein und geben die Reihenfolge der Versuchsreihen an.

Durchbiegung in Skalenteilen (= 1/10 mm) abzüglich einen der Spannung proportionalen Betrag.

Fig. 4. Hysteresisschleifen bei einem gebogenen geglühten Steinsalzprisma.

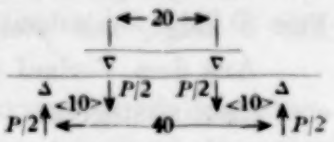
---

[1]) Die Angaben stimmen mit denen von W. Ewald und M. Polanyi (Phys. 28, 29—53, 1924) überein.

[2]) Es treten also schon weit unter der röntgenographisch bestimmten Elastizitätsgrenze von 900 g/mm² (A. Joffé, M. W. Kripitschewa u. M. A. Lewitzky, ZS. f. Phys. 22, 286—302, 1924; vgl. ZS. f. Phys. 31, 576—583, 1925) erhebliche bleibende Verformungen auf.

Tabelle 1. Biegeversuch an einem ausgeglühten Steinsalzstäbchen. Glühtemperatur 600°, 1 Stunde. Abmessungen des Stäbchens: Höhe = 1,94 mm, Breite = 6,68 mm. Auflagerabstand 40 mm, Skalenentfernung 3000 mm.

Richtung der Beanspruchung	Belastung σ in g/mm²	Skale a in $^1/_{10}$ mm	Differenz zweier Ablesungen Δa in $^1/_{10}$ mm	Bemerkungen
↓	0	0		Zweipunktbelastung:
↓	28,6	10	10	
↓	62,3	22	12	
↓	96,0	35	13	
↓	129,7	47	12	
↑	96,0	37	10	
↑	62,3	25	12	
↑	28,6	13	12	
↓	62,3	24	11	
↓	96,0	36	12	
↓	129,7	47	11	
↓	163,4	64	17	
↓	197,1	87	23	
↓	nach 1′	91		
↑	163,4	81	10	
↑	129,7	70	11	
↑	96,0	58	12	
↑	62,3	46	12	
↑	28,6	33	13	
↓	62,3	44	11	
↓	96,0	55⁵	11⁵	
↓	129,7	67	11⁵	
↓	163,4	79	12	
↑	129,7	68	11	
↑	96,0	57	11	
↑	62,3	45	12	
↑	28,6	32	13	
↓	62,3	43	11	
↓	96,0	55	12	
↓	129,7	67	12	
↓	163,4	79	12	
↑	129,7	68	11	
↑	96,0	57	11	
↑	62,3	44⁵	12⁵	
↑	28,6	31⁵	13	



Die Belastung ist auf den Stäbchenquerschnitt nach der Elastizitätstheorie berechnet.

↓ = Belastung
↑ = Entlastung

Richtung der Beanspruchung	Belastung σ in g/mm²	Skale a in $^1/_{10}$ mm	Differenz zweier Ablesungen Δa in $^1/_{10}$ mm	Bemerkungen
↓	62,3	43⁵	12	
	96,0	55⁵	12	
	129,7	67	11⁵	
	163,4	78⁵	11⁵	
↑	129,7	68⁵	10	
	96,0	57⁵	11⁵	
	62,3	44⁵	12⁵	
	28,6	32⁵	12⁵	
↓	62,3	44	12	
	96,0	55	11	
	129,7	66⁵	11⁵	
	163,4	78⁵	12	
	197,1	90⁵	12	
	230,8	141	50⁵	
	239,2*	296	155	
↑ 1	230,8	295	1	Die Zahlen in der ersten Spalte stimmen mit denen der Fig. 4 überein.
	197,1	284⁵	10⁵	
	163,4	272	12⁵	
	129,7	259⁵	12⁵	
	96,0	247	12⁵	
	62,3	234	13	
	28,6	219	15	
↓ 2	62,3	231	12	
	96,0	243	12	
	129,7	255	12	
	163,4	267	12	
↑ 3	129,7	57	10	
	96,0	45⁵	11⁵	
	62,3	33	12⁵	
	28,6	18	15	
↓ 4	62,3	30⁵	12⁵	
	96,0	43	12⁵	
	129,7	55	12	
	163,4	67	12	
↑ 5	129.7	57	10	
	96,0	44⁵	12⁵	
	62,3	32	12⁵	
	28,6	18⁵	13⁵	

*) Erschütterung.

gesprochene elastische Hysteresis. Der Effekt ist — besonders beim geglühten Material — sehr klein und beträgt maximal etwa 1 mm der in 2 m Entfernung aufgestellten Skale. Die scharfe Reproduzierbarkeit der Meßpunkte (vgl. Tabelle 1) läßt jedoch den Hysteresiseffekt als sichergestellt erscheinen. Die Hysteresisschleife nimmt erst nach einigen Belastungswechseln eine merklich unveränderliche Lage und Größe an. Jede Verschiebung der Grenzen verschiebt auch, wie bekannt[1]) die Lage der Hysteresisschleife. An der oberen Grenze treten durch Erschütterungen leicht zusätzliche bleibende Verformungen ein, wodurch die Hysteresisschleife, wie in Fig. 5, zu höheren Verformungen hinausgeschoben wird.

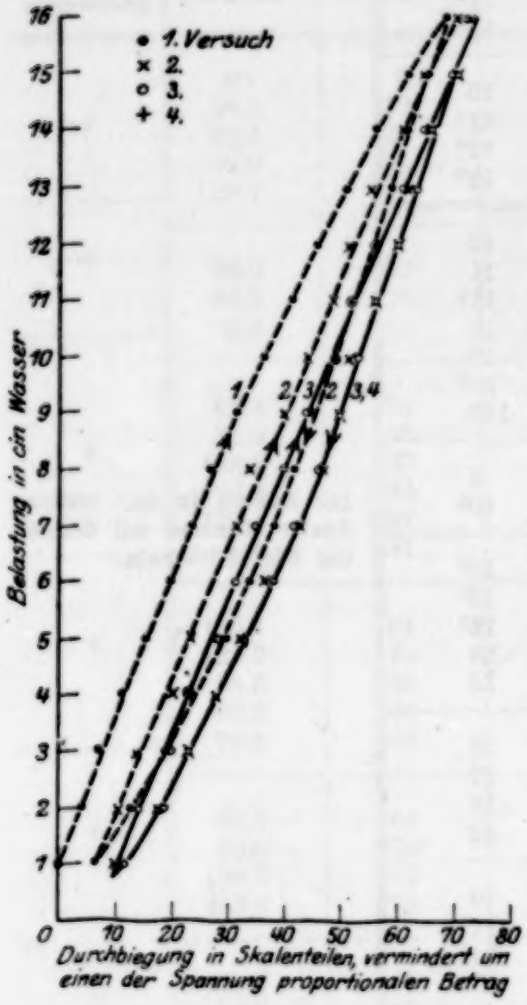


Fig. 5.
Hysteresisschleifen bei einem gebogenen polierten Steinsalzprisma (Stab der Fig. 6.)

Die Hysteresisschleifen wurden meist bei laufender Maschine aufgenommen. Einige Minuten Ruhe nach jeder Belastungsänderung hatten, wie Fig. 4 zeigt, eine sehr schwache, aber nachweisliche Verringerung der Hysteresisschleife zur Folge (vgl. Tabelle 1). Die Hysteresis ist also, wie zu erwarten, mit Nachwirkung verbunden. Die von uns bei Entlastung beobachteten Nachwirkungen lagen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen. W. Voigt hat jedoch schon Nachwirkungserscheinungen bei gebogenem Steinsalz beobachtet und ausführlich beschrieben[2]).

Die Hysteresisschleife zeigt nach Fig. 4 und 5 eine merkwürdige Form (vgl. auch Tabelle 1). Während der aufsteigende Ast (Belastung) mit hoher Annäherung geradlinig verläuft, bildet der absteigende Ast eine gekrümmte Kurve. Das Hookesche Gesetz, für dessen praktische

[1]) Vgl. G. Sachs, Mech. Technologie, S. 134.
[2]) W. Voigt, Diss. Königsberg 1874.

Gültigkeit die Voigtschen Versuche an Steinsalz einen wichtigen Beleg bildeten, reduziert sich also bei eingehender Untersuchung auf den aufsteigenden Ast der Hysteresisschleife.

7. Einseitige Verfestigung.

W. Voigt[1]) sowie W. Ewald und M. Polanyi[2]) haben die Verfestigung von Steinsalzkristallen beim Biegeversuch einseitig gefunden.

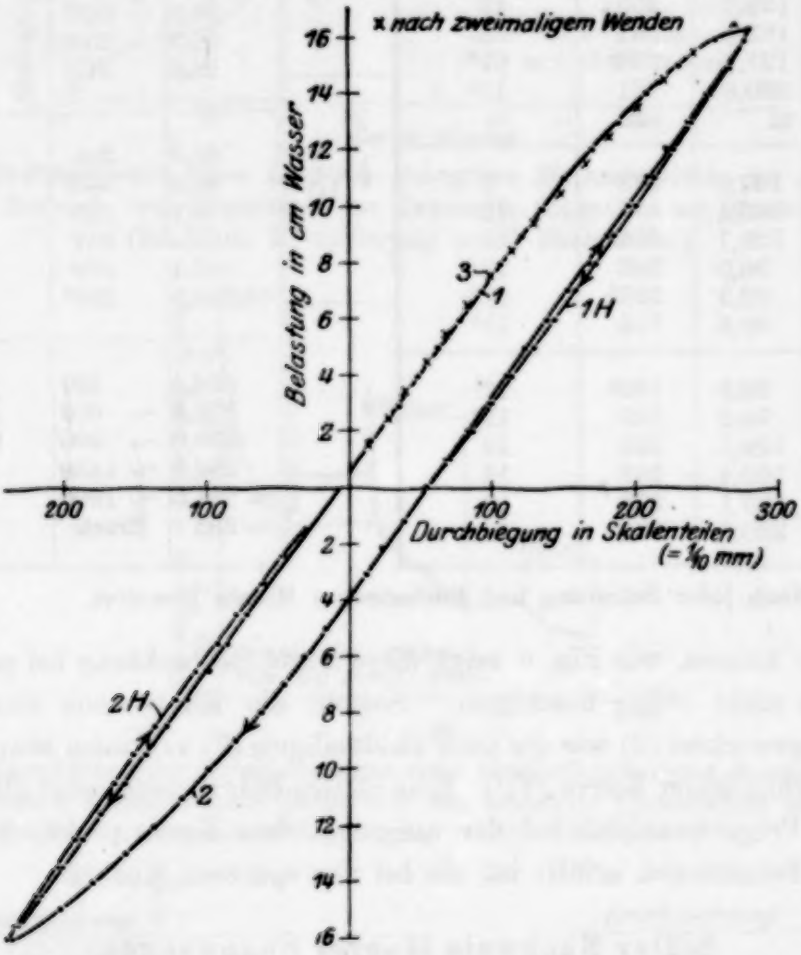


Fig. 6. Biegekurven von poliertem Steinsalz bei mehrmaligem Belastungswechsel und mehrmaligem Wechsel der Beanspruchungsrichtung.
(Abmessungen: Höhe = 5,05 mm, Breite = 2,05 mm, Auflagerentfernung = 40 mm; Skalenentfernung 181 mm, Einpunktbelastung: 1 cm Wasser = 28,6 g.)

Voigt gibt an, daß beim ersten Wechsel der Beanspruchungsrichtung die Kurve der ersten gleich ist, bei nochmaligem Wechsel dagegen schneller als die erste Kurve zu höheren Verformungen verläuft.

---

[1]) W. Voigt, Diss. Königsberg 1874.
[2]) W. Ewald u. M. Polanyi, ZS. f. Phys. **31**, 139—144, 1925.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Richtung der Beanspr.	Belastung σ in g/mm²	Skale a in $^1/_{10}$ mm	Differenz zweier Ablesungen Δa in $^1/_{10}$ mm	Richtung der Beanspr.	Belastung σ in g/mm²	Skale a in $^1/_{10}$ mm	Differenz zweier Ablesungen Δa in $^1/_{10}$ mm
	(28,6)	(218⁵)			197,1	281⁵	9⁵
	62,3	230⁵	12		163,4	270	11⁵
	96,0	243	12⁵	↑ * 9	129,7	258	12
	129,7	255	12		96,0	245	12⁵
↓ 6	163,4	267	12		62,3	252	13
	197,1	278⁵	11⁵		28,6	217	15
	230,8	291	12⁵				
		292					
	197,1	283	9	↓ * 10	62,3	231	14
	163,4	271	12		96,0	243⁵	12⁵
↑ 7	129,7	258	13		129,7	255	11⁵
	96,0	246	12		163,4	267	12
	62,3	233⁵	12⁵		197,1	279	12
	28,6	218	15⁵		230,8	291⁵	12⁵
	62,3	230⁵	12⁵	↓	264,5	332	
	96,0	243	12⁵		271,3	~ 600	
↓ 8	129,7	255	12		278,0	~ 990	
	163,4	267	12		284,8	~ 1430	
	197,1	279	12		~ 291,5	~ 1600	
	230,8	291	12		~ 295	Bruch	

*) Nach jeder Belastung und Entlastung 1 Minute gewartet.

Wir können, wie Fig. 6 zeigt, diese letzte Beobachtung bei poliertem Steinsalz nicht völlig bestätigen. Sowohl die Kurve nach einmaligem Belastungswechsel (2) wie die nach zweimaligem (3) verlaufen sehr ähnlich der ursprünglichen Kurve (1)[1]). Eine nähere Betrachtung zeigt allerdings, daß die Proportionalität bei der ursprünglichen Kurve praktisch bis zu höheren Belastungen erfüllt ist, als bei den späteren Kurven.

8. Der Nachweis innerer Spannungen.

E. Heyn[2]) hat innere Spannungen in inhomogen verformten Metallkörpern (gezogenen Stangen) dadurch nachgewiesen und gemessen, daß Schichten des Materials mechanisch abgehoben und die dadurch entstehenden Formänderungen gemessen wurden. Ähnlich müssen sich bei plastisch gebogenen Steinsalzprismen durch Ablösen der Oberflächenschichten mittels Wasser im entlasteten Zustande innere Spannungen nachweisen lassen.

[1]) Bei tordierten Aluminiumkristallen tritt dagegen bei Wechsel der Verdrehungsrichtung eine weitere starke Verfestigung ein.

[2]) E. Heyn, Handbuch der Materialienkunde **2**, Berlin 1913.

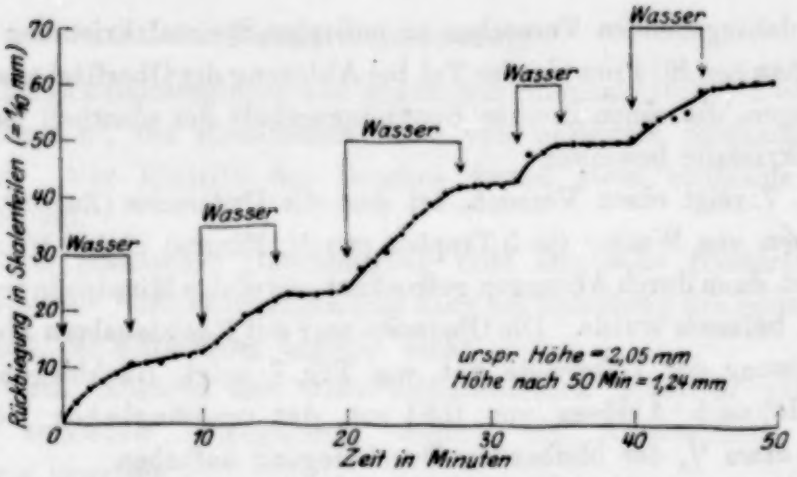


Fig. 7. Rückbiegungen eines plastisch gebogenen Steinsalzprismas im entlasteten Zustande beim Bespritzen der Unterseite (Zugseite) mit Wasser. (Bleibende Durchbiegung = 82 Skalenteile.)

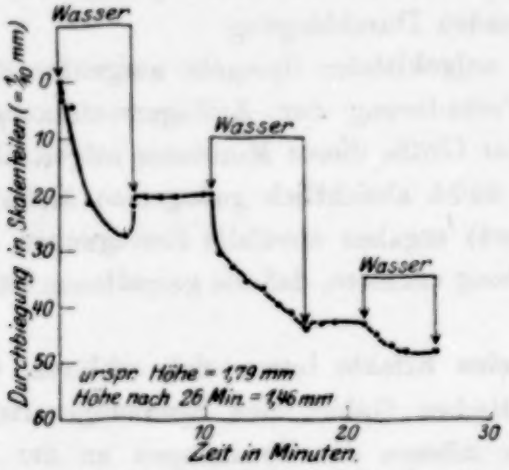


Fig. 8. Verstärkung der Durchbiegungen eines plastisch gebogenen Steinsalzprismas im entlasteten Zustande beim Bespritzen der Oberseite (Druckseite) mit Wasser. (Bleibende Durchbiegung = 174 Skalenteile.)

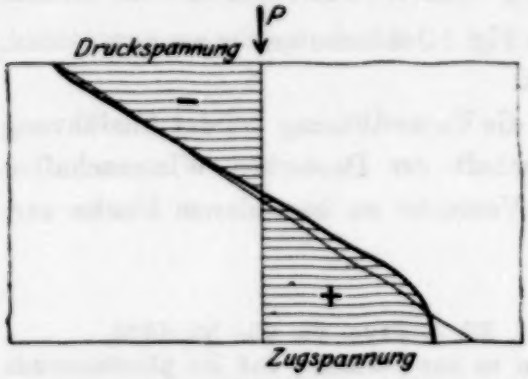


Fig. 9. Spannungszustand in einem plastisch gebogenen Steinsalzkristall unter Belastung.

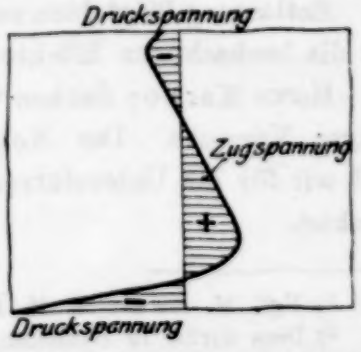


Fig. 10. Spannungszustand in einem plastisch gebogenen Steinsalzkristall nach der Entlastung.

Von 17 dahingehenden Versuchen an polierten Steinsalzkristallen ergaben 14 Stäbchen (= 80 Proz.) in der Tat bei Ablösung der Oberflächenschichten Bewegungen, die einen inneren Spannungsgehalt der plastisch gebogenen Steinsalzkristalle beweisen.

Fig. 7 zeigt einen Versuch, bei dem die Unterseite (Zugseite) durch Aufspritzen von Wasser (je 5 Tropfen pro $^1/_2$ Minute) einige Minuten angefeuchtet, dann durch Absaugen getrocknet und einige Minuten in trockenem Zustande belassen wurde. Die Oberseite war mit Kanadabalsam abgedeckt. Die Ablösung der Unterseite hat, wie Fig. 7 zeigt, Rückbiegungen zur Folge, die nach Ablösen von 0,81 mm der ursprünglichen Höhe von 2,05 mm etwa $^3/_4$ der bleibenden Durchbiegung aufheben.

Ablösen der Oberseite (Druckseite) in entsprechender Weise hat nach Fig. 8 eine Verstärkung der Durchbiegung zur Folge. Diese beträgt nach Ablösen von 0,33 mm der ursprünglichen Höhe von 1,79 mm etwa $^1/_4$ der bleibenden Durchbiegung.

Das von den aufgekitteten Spiegeln ausgeübte Biegungsmoment erwies sich, wie Veränderung der Auflagerentfernung und damit des Vorzeichens und der Größe dieses Momentes zeigte, als einflußlos.

Versuche an nicht absichtlich gebogenem Material (gespalten, geschliffen und poliert) ergaben ebenfalls Bewegungen, die sich zwanglos durch die Beobachtung erklären, daß die gespaltenen Stäbchen häufig stark verbogen sind [1]).

Die beobachteten Effekte lassen sich erklären, wenn man bei Belastungen im plastischen Gebiet eine Spannungsverteilung nach Fig. 9 annimmt. Danach müssen die Spannungen an der Druckseite größer sein als an der Zugseite und an der Zugseite stärkere plastische Verformungen stattgefunden haben [2]), die zu der aus Fig. 9 ersichtlichen Abweichung der Spannungsverteilung vom Hookeschen Gesetz führen.

Entlastung führt dann zu dem in Fig. 10 skizzierten Spannungszustand, der die beobachteten Effekte erklärt.

Herrn Karnop danken wir für die Unterstützung bei der Ausführung einiger Versuche. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften sind wir für die Unterstützung der Versuche zu besonderem Danke verpflichtet.

---

[1]) Vgl. W. Ewald u. M. Polanyi, ZS. f. Phys. **28**, 29—50, 1924.

[2]) Dies dürfte in Beziehung stehen zu der Tatsache, daß die plastizierende Wirkung von Wasser auf der Druckseite stärker ist als auf der Zugseite (W. Ewald u. M. Polanyi, ZS. f. Phys. **28**, 29—50, 1924), d. h. daß die Wirkung des Wassers dort am größten ist, wo das stärkste Hindernis liegt.

Zusammenfassung.

1. Die Elastizitätsgrenze von geglühtem Steinsalz (600°, 1 St.) liegt unter 200 g/mm², die Elastizitätsgrenze von poliertem Steinsalz unter 500 g/mm². Vor Eintritt des Bruches treten stets bleibende Formänderungen auf.

2. Nach plastischer Durchbiegung tritt elastische Hysteresis auf. Die „elastischen" Formänderungen sind dann bei Belastung den Spannungen proportional, bei Entlastung dagegen nicht.

3. Durch Ablösen der Oberflächenschichten plastisch gebogener Kristalle entstehen Bewegungen, welche die Anwesenheit innerer Spannungen beweisen.

Über Zusammenstöße von Lichtquanten.

Von **K. Schaposchnikow** in Iwanowo-Wosnessensk.

(Eingegangen am 4. Juli 1925.)

Es wird angenommen, daß der Zusammenstoß zweier Lichtquanten ein vollkommen elastischer sei. Durch Anwendung der Methode, vermittels welcher Boltzmann sein H-Theorem beweist, und unter Annahme der Wienschen Verteilungsfunktion kommt der Verf. zu dem Schlusse, daß bei der schwarzen Strahlung zwischen zwei zusammenstoßenden Quanten ein voller Impulsaustausch stattfindet. Formell bekommt man eine vollkommene Analogie zu der Vorstellung der klassischen Optik von der unabhängigen Ausbreitung zweier verschiedener Wellen. Die Schlußfolgerung steht nicht im Widerspruch mit der Planckschen Funktion.

Charakteristisch für die gegenwärtige Lichtquantentheorie ist der Umstand, daß sie sich der statistischen Methoden der Gastheorie bedient. Eine dieser Methoden, vermittels welcher Boltzmann sein berühmtes H-Theorem beweist, wurde von Ornstein und Burger[1]) zur Ableitung der Bedingung des stationären Zustandes zusammenstoßender Quanten und Elektronen angewandt. Die Verf. gehen von der Annahme des vollkommen elastischen Stoßes aus. Als Verteilungsfunktion der Elektronen figuriert bei ihnen die Maxwellsche, als die der Lichtquanten, die Wiensche:

$$n(\nu)\,d\nu = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu. \qquad (1)$$

Wenn man von Zusammenstößen der Lichtquanten und Elektronen sprechen darf, so kann man sich natürlicherweise auch solche zwischen Lichtquanten denken. Ich hoffe weiter unten zu beweisen, daß die Anwendung der Boltzmannschen Methode auf die schwarze Strahlung zu folgendem Resultat führt: Bei beliebigem Zusammentreffen von Lichtquanten findet vollständiger Impuls- und Energieaustausch zwischen den zusammentreffenden Quanten statt. Mit anderen Worten: Nach dem Zusammenstoß bewegt sich das zweite Lichtquant mit einem Impuls, der dem des ersten Quantes gleich ist und umgekehrt. Wenn uns das Schicksal des Lichtquantes nicht interessiert, sondern nur das Schicksal seines Impulses, so bekommen wir ein Bild, als ob ein Lichtquant das andere durchdringt. Wir haben hier eine vollständige Analogie mit dem Prozeß, der gemäß der Huygens-Fresnelschen Optik vor sich geht: unabhängige Ausbreitung zweier Wellen. Es ist wohl bemerkens-

[1]) L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **20**, 345, 1924.

wert, daß zwei so verschiedene Theorien, wie die Lichtquanten- und Wellentheorie ganz unerwartet zu ein und derselben Vorstellung führen.

Nimmt man an, daß der Zusammenstoß zweier Lichtquanten ein vollkommen elastischer sei, so wird dieser durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$h\nu + h\nu_1 = h\nu' + h\nu'_1, \tag{2}$$

d. h. die Energiesumme des einen und anderen Lichtquants vor dem Zusammenstoß ist gleich derjenigen nach dem Zusammenstoß. Es sei hier zwecks Deutung des Resultats (9) besonders betont, daß ν und ν' zum ersten, ν_1 und ν'_1 zum zweiten Lichtquant gehören.

An die Gleichung (2) schließt sich die Formel:

$$\left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 + \left(\frac{h\nu_1}{c}\right)^2 + 2\frac{h\nu}{c}\frac{h\nu_1}{c}\cos\varphi = \left(\frac{h\nu'}{c}\right)^2 + \left(\frac{h\nu'_1}{c}\right)^2 + 2\frac{h\nu'}{c}\frac{h\nu'_1}{c}\cos\varphi', \tag{3}$$

die den Satz von der Impulserhaltung ausdrückt. Hier ist φ der Winkel zwischen Vektorgrößen $h\nu/c$ und $h\nu_1/c$, φ' derjenige zwischen $h\nu'/c$ und $h\nu'_1/c$.

Aus (2) und (3) bekommen wir:

$$\nu\nu_1 \sin^2\frac{\varphi}{2} = \nu'\nu_1' \sin^2\frac{\varphi'}{2}.$$

Die Gleichung geht mit den Bezeichnungen:

$$\sin\frac{\varphi}{2} = a, \qquad \sin\frac{\varphi'}{2} = b \tag{4}$$

in

$$\nu\nu_1 a^2 = \nu'\nu_1' b^2 \tag{5}$$

über. Aus (2) folgt nach Division durch h:

$$\nu + \nu_1 = \nu' + \nu_1'. \tag{6}$$

Aus (5) und (6) schließen wir, daß die funktionale Determinante

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial\nu}{\partial\nu'} & \frac{\partial\nu}{\partial\nu_1'} \\ \frac{\partial\nu_1}{\partial\nu'} & \frac{\partial\nu_1}{\partial\nu_1'} \end{vmatrix} = \frac{b^2(\nu' - \nu'_1)}{a^2(\nu - \nu_1)} \text{ sei.} \tag{7}$$

Angenommen, die Zahl der Zusammenstöße erster Art, d. h. solcher, bei denen die Schwingungszahlen ν und ν_1 nach dem Zusammenstoß gleich ν' bzw. ν'_1 werden, sei dZ_1, die der zweiten Art, wo umgekehrt ν' und ν'_1 gleich ν bzw. ν_1 werden, dZ_2. Die Zahl dZ_1 ist proportional:

1. der Zahl der Lichtquanten mit der Frequenz von ν bis $\nu + d\nu$, die wir durch $n(\nu)d\nu$ bezeichnen, 2. der Zahl der Lichtquanten mit der Frequenz von ν' bis $\nu' + d\nu'$, d. h. $n(\nu_1)d\nu_1$, 3. den Querschnittsdimensionen der ersten und zweiten Lichtquanten und schließlich 4. der relativen Geschwindigkeit der zusammenstoßenden Lichtquanten.

Was die Querschnittsdimensionen anbelangt, so nehmen wir mit Ornstein und Burger[1]) an, daß sie dem Quadrat der Wellenlänge proportional seien oder, was dasselbe ist, umgekehrt proportional dem Quadrat der Schwingungszahl. Endlich wird, wie leicht zu ersehen ist, die relative Geschwindigkeit durch

$$2c \sin \frac{\varphi}{2} = 2ca$$

ausgedrückt, wo c die Geschwindigkeit des Lichtquantes ist. Auf solche Weise können wir die Zahl der Zusammenstöße erster Art ausdrücken:

$$dZ_1 = \varkappa \frac{n(\nu)n(\nu_1)}{\nu^2 \nu_1^2} a\, d\nu\, d\nu_1,$$

analog die der zweiten Art:

$$dZ_2 = \varkappa \frac{n(\nu')n(\nu'_1)}{\nu'^2 \nu_1'^2} b\, d\nu'\, d\nu'_1.$$

Hier ist $\varkappa$ ein Proportionalitätsfaktor, a und b durch die Gleichungen (4) definierte Größen.

Wenn Z_1 und Z_2 die Zahlen der Zusammenstöße in einem endlichen Bereich der Frequenzen sind, so ist

$$Z_1 = \varkappa \int\int \frac{n(\nu)n(\nu_1)}{\nu^2 \nu_1^2} a\, d\nu\, d\nu_1 = \varkappa \int\int D \frac{n(\nu)n(\nu_1)}{\nu^2 \nu_1^2} a\, d\nu'\, d\nu'_1,$$

wo D funktionale Determinante (7) ist, und

$$Z_2 = \varkappa \int\int \frac{n(\nu')n(\nu'_1)}{\nu'^2 \nu_1'^2} b\, d\nu'\, d\nu'_1.$$

Bei stationärem Zustand ist $Z_1 = Z_2$ und folglich:

$$D \frac{n(\nu)}{\nu^3} \frac{n(\nu_1)}{\nu_1^2} a = \frac{n(\nu')}{\nu'^2} \frac{n(\nu'_1)}{\nu_1'^2} b.$$

Wenn $n(\nu)$, $n(\nu_1)$ usw. Wiensche Funktionen (1) sind, so bekommen wir mit Hilfe von (6) und (7)

$$-a(\nu - \nu_1) = b(\nu' - \nu'_1).$$

---

[1]) L. S. Ornstein und H. C. Burger, l. c.; K. Schaposchnikow, ZS. f. Phys. **30**, 228, 1924.

Diese Beziehung im Zusammenhang mit den Formeln (5) und (6) ergibt zuerst das Resultat

$$a = b \tag{8}$$

und daher

$$-\nu + \nu_1 = \nu' - \nu'_1.$$

Hieraus und aus (6) folgt

$$\nu = \nu'_1, \; \nu_1 = \nu'. \tag{9}$$

Die Formeln (8) und (9) zeigen, daß tatsächlich ein Lichtquant nach dem Zusammenstoß die Bewegung des anderen fortsetzt. Wir haben schon darauf hingewiesen, daß dieses Resultat im Sinne der klassischen Optik formell gedeutet werden kann.

Es entsteht nun die Frage, zu welcher Vorstellung im gegebenen Falle die Plancksche Verteilungsfunktion

$$n(\nu)\,d\nu = \frac{8\pi\nu^3}{c^3}\,\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\,d\nu \tag{10}$$

führt. Einstweilen kann ich auf diese Frage nur folgendes sagen: die Gleichungen (8) und (9) widersprechen nicht (10), aber ob sie die einzigen physikalischen mit der Formel (10) im Einklang stehenden Lösungen darstellen, weiß ich nicht

Iwanowo-Wosnessensk (Rußland), Polytechn. Inst., Juni 1925.

Zur Rotverschiebung der Spektrallinien. Bemerkung zur Arbeit von G. Maneff: „Die Gravitation und das Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung“ [1]).

Von **K. Schaposchnikow** in Iwanowo-Wosnessensk.

(Eingegangen am 4. Juli 1925.)

In der gegenwärtigen Lichtquantentheorie ist angenommen, daß die Impulsänderung des Lichtquantes nur durch die Änderung seiner Frequenz ν bedingt wird. Daraus folgt, daß die Impulsgleichung folgendermaßen geschrieben werden muß: $\frac{h}{c}\frac{d\nu}{dt} = \mathfrak{F}$. Aus dieser Gleichung folgt unter Anwendung des Newtonschen Gravitationsgesetzes die Maneffsche Formel (4), die die Rotverschiebung von Spektrallinien ausdrückt.

Maneff nimmt an, daß für das Schwerefeld die Impulsgleichung:

$$G = mc = \text{const.} \tag{1}$$

gilt, wo m die einem bestimmten Lichtwellenbezirk zugehörende Masse und c die Geschwindigkeit ist, mit welcher sich der Lichtstrahl im Gravitationsfeld verbreitet.

In Verbindung mit dem zweiten Prinzip der Newtonschen Mechanik:

$$\frac{dG}{dt} = \mathfrak{F} \tag{2}$$

verlangt (1), daß $\mathfrak{F} = 0$ sei, d. h. daß im Gravitationsfeld die Impulsströmung sich kräftefrei erhält. Anderseits bedient sich aber Maneff weiterhin seiner Formel (5), die in der Annahme erhalten wird, daß $\mathfrak{F} \neq 0$ sei.

Es scheint mir deshalb, daß (1) nicht dem Kern der Sache entspricht, und das um so mehr, da ich weiter unten zu dem Maneffschen Resultat gelange, indem ich gerade das Entgegengesetzte annehme, nämlich, daß $G = mc$ nicht const. sei.

Meiner Meinung nach, löst die gegenwärtige Lichtquantentheorie die Frage von der Rotverschiebung der Spektrallinien vollständig. Ich lenke zuerst die Aufmerksamkeit auf folgendes: es wird bei der Erklärung des Comptonschen Effektes angenommen [2]), daß die Impulsänderung des Lichtquantes nicht durch die Änderung der absoluten Größe seiner Geschwindigkeit c, wohl aber durch die Änderung seiner Frequenz ν bedingt wird (der Impuls $h\nu/c$ geht in $h\nu'/c$ über). Außerdem wurde

[1]) G. Maneff, ZS. f. Phys. **31**, 786, 1925.

[2]) A. Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923; P. Debye, Phys. ZS. **24**, 161, 1923.

kürzlich von allgemeinen Überlegungen ausgehend bewiesen [1]), daß eine gleichförmige Bewegung eines materiellen Punktes unter Einwirkung einer Kraft dann möglich ist, wenn die Geschwindigkeit der Grenzgeschwindigkeit gleich ist. Wenn wir letztere mit der Lichtgeschwindigkeit identifizieren, so gelangen wir zur logischen Begründung der vorhergehenden Behauptung.

Alle diese Betrachtungen sprechen dafür, daß die Gleichung (2) vom Standpunkt der Lichtquantentheorie ($G = h\nu/c$) folgendermaßen geschrieben:

$$\frac{h}{c}\frac{d\nu}{dt} = \mathfrak{F}, \tag{3}$$

d. h. $c =$ const. gesetzt werden muß.

Wenn wir vom Gravitationsfeld der Erde im Vergleich zu dem der Sonne absehen, so können wir gemäß dem Newtonschen Schwerkraftgesetz annehmen:

$$\mathfrak{F} = -f\frac{mM}{r^2},$$

wo M die Masse der Sonne und m die des Lichtquantes bedeuten. Weiter folgt auf Grund des Trägheitsprinzips der Energie:

$$m = \frac{h\nu}{c^2}.$$

Die drei letzten Gleichungen liefern:

$$\frac{1}{c}\frac{d\nu}{dt} = -\frac{f}{c^2}\frac{\nu M}{r^2},$$

oder, da $cdt = dr$:

$$\frac{d\nu}{\nu} = -\frac{f}{c^2}\frac{M}{r^2}dr.$$

Bei Integration dieser Gleichung wird angenommen, daß die Entfernung zwischen Sonne und Erde praktisch gleich ∞ ist. Also sind die Integrationsgrenzen R (der Radius der Sonne) und ∞. In solchem Falle bekommen wir:

$$\lg\frac{\nu_1}{\nu_0} = -\frac{fM}{c^2R} = \frac{U}{c^2},$$

und schließlich:

$$\nu_1 = \nu_0 e^{\frac{U}{c^2}}, \tag{4}$$

wo ν_1 die Frequenz auf der Erde, ν_0 die auf der Sonne bedeuten.

[1]) K. Schaposchnikow und W. S. Fedoroff, ZS. f. Phys. **32**, 664, 1925.

Das ist die Maneffsche Formel für die Rotverschiebung [1]), aus welcher als Spezialfall die bekannte Einsteinsche Beziehung:

$$\nu_1 = \nu_0\left(1 + \frac{U}{c^2}\right)$$

folgt.

Iwanowo-Wosnessensk (Rußland), Polytechn. Inst., Juni 1925.

[1]) Betreffs der Kritik der Maneffschen Arbeit von Herrn Bucherer (ZS. f. Phys. **32**, 406, 1925), die auch an einer anderen Stelle nicht ganz einwandfrei ist [siehe seine Behauptung über die Formel (1) l. c.], sei hier bemerkt, daß die Formel (4) des Textes nicht die Violettverschiebung, sondern tatsächlich die Rotverschiebung ausdrückt. Das geht besonders klar aus unseren Überlegungen hervor. In der Tat sehen wir, daß die Lichtwellenlänge sich vergrößert (ν sich vermindert), wenn ein Lichtquant sich von der Sonne entgegen der Gravitationskraft bewegt.

Zur Theorie binärer Gravitationsfelder.

Von **Guido Beck** in Wien.

(Eingegangen am 11. Juli 1925.)

Im folgenden sollen im Anschluß an die von Weyl[1]) und Levi-Civita[2]) entwickelte Theorie der axialsymmetrischen Gravitationsfelder einige spezielle Fälle diskutiert werden.

§ 1. Das axialsymmetrische, zeitunabhängige Feld. Die Forderung, daß das Feld zeitunabhängig sein soll, besagt zunächst, daß man ein Koordinatensystem so einführen kann, daß die Komponenten des Fundamentaltensors sämtlich von der Zeitkoordinate unabhängig sind. Dadurch ist das Koordinatensystem bis auf Transformationen der räumlichen Koordinaten allein und bis auf eventuelle stationäre Bewegungen festgelegt. Die Symmetriebedingung verlangt weiter, daß eine ausgezeichnete Drehkoordinate x_3 existiert, von der die g_{ik} bei geeigneter Koordinatenwahl ebenfalls nicht abhängen sollen. Ferner läßt sich zeigen, daß infolge der Symmetriebedingung gelten muß: $g_{13} = g_{23} = 0$. Betrachten wir etwa die Fläche $t = \text{const}$, $x_1 = \text{const}$, wobei t die Zeitvariable, x_1 eine der beiden noch willkürlichen Raumkoordinaten darstellt. Auf dieser Fläche muß ebenfalls Rotationssymmetrie herrschen, ihr Linienelement muß aus dem euklidischen Linienelement in Polarkoordinaten durch „Verzerrung" des Radius hervorgehen, muß somit die Gestalt haben: $a\,dx_3^2 + b\,dx_3^2$, woraus man schließt $g_{23} = 0$. Analog erhält man $g_{13} = 0$. Unser Linienelement hat also die Form:

$$\begin{aligned} ds^2 = {} & g_{00}dt^2 + 2g_{01}dx_1dt + 2g_{02}dx_2dt + 2g_{03}dx_3dt \\ & + g_{11}dx_1^2 + 2g_{12}dx_1dx_2 + g_{22}dx_2^2 + g_{33}dx_3^2. \end{aligned}$$

Da die g_{ik} nur von x_1 und x_2 abhängen, ist es noch möglich, durch eine Transformation in der Koordinatenfläche (x_1x_2) zu erreichen, daß auch g_{12} verschwindet und $g_{11} = g_{22} = \gamma$ wird. In einem zeitunabhängigen axialsymmetrischen Feld läßt sich daher stets ein Koordinatensystem angeben, in dem das Linienelement die Gestalt (1) annimmt:

$$\begin{aligned} ds^2 = {} & g_{00}dt^2 + 2g_{01}dx_1dt + 2g_{02}dx_2dt + 2g_{03}dx_3dt \\ & + \gamma(dx_1^2 + dx_2^2) + g_{33}dx_3^2, \end{aligned} \tag{1}$$

wobei sämtliche g_{ik} nur Funktionen von x_1 und x_2 sind.

---

[1]) H. Weyl, Zur Gravitationstheorie. Ann. d. Phys. **54**, 117, 1917. Dazu eine Bemerkung in Ann. d. Phys. **59**, 185, 1919.

[2]) Levi-Civita, ds^2 einsteiniani in campi newtoniani. VIII. Rend. Acc. dei Lincei **28** [1], 3, 1919.

Ein derartiges Feld wird dann realisiert sein, wenn die Anordnung der felderzeugenden Massen ebenfalls zeitunabhängig und axialsymmetrisch ist. In diesem Falle wird der Materietensor gewissen Bedingungen zu genügen haben, die im folgenden näher untersucht werden sollen. Zu diesem Zwecke gehen wir von den Einsteinschen Feldgleichungen der Gravitation aus:

$$R_{ik} - \tfrac{1}{2} g_{ik} R = T_{ik}. \qquad (2)$$

Man erkennt zunächst, daß die Komponenten des Materietensors T_{ik} in unserem Koordinatensystem nur von x_1 und x_2 abhängen dürfen, da auch die linken Seiten von (2) nur von diesen Variablen abhängen. Weiter sieht man, daß wir zwei Fälle zu unterscheiden haben werden:

A. Den statischen Fall. Dieser ist dadurch charakterisiert, daß der Massen- bzw. Energiefluß verschwindet. Dies drückt sich in der Relation aus:

$$T_{01} = T_{02} = T_{03} = T_0^1 = T_0^2 = T_0^3 = 0. \qquad (3)$$

Nun gilt aber: $T_{01} = g_{ik} T_0^k = g_{10} T_0^0 = 0$. Da T_0^0 nicht verschwinden soll, so muß gelten $g_{10} = 0$ und analog $g_{20} = g_{30} = 0$. Daraus folgen unter Berücksichtigung von (3) die weiteren Relationen:

$$T_1^0 = T_2^0 = T_3^0 = T^{01} = T^{02} = T^{03} = 0.$$

$g_{01} = g_{02} = g_{03} = 0$ ist somit notwendige Bedingung für den statischen Fall. Durch Einsetzen dieser Bedingung in (2) erkennt man, daß sie für das Bestehen von (3) auch hinreichend ist.

Im statischen Falle nimmt unser Linienelement (1) die Gestalt an:

$$ds^2 = f dt^2 - h(dx_1^2 + dx_2^2) - l dx_3^2, \qquad (4)$$

wie es von Weyl verwendet wird [1]).

B. Den stationären Fall. Im stationären Falle ist die Beziehung (3) nicht erfüllt. Daher dürfen nach dem oben Gesagten auch g_{01}, g_{02}, g_{03} nicht gleichzeitig überall verschwinden, das Linienelement besitzt die allgemeinere Gestalt (1) [2]).

Diese Unterscheidung gilt zunächst nur im Innern der Materie, da wir ja angenommen hatten, daß T_0^0 nicht verschwinde. Da jedoch die g_{ik} die Begrenzung der Materie stetig durchsetzen müssen, behält diese Unterscheidung im allgemeinen auch im Vakuum ihre Berechtigung.

---

[1]) H. Weyl, l. c.

[2]) Wir rechnen hier die noch nicht näher untersuchten Fälle, wo $T_0^1 = T_0^2 = T_0^3 = 0$, T_{01}, T_{02}, $T_{03} \neq 0$ und $T_{01} = T_{02} = T_{03} = 0$, T_0^1, T_0^2, $T_0^3 \neq 0$, zu den stationären Fällen, obwohl eigentlich der erste eher als statisch anzusprechen wäre.

Es sollen nun unter Zugrundelegung von (4) die Feldgleichungen für den statischen Fall explizit aufgestellt werden. Die Rechnung ergibt:

$$\left.\begin{aligned}
R_{00} &= \frac{1}{2h}\left\{\Delta^2 f - \left[f, \ln\sqrt{\frac{f}{l}}\right]\right\},\\
R_{11} &= -\frac{1}{2}\Delta^2 \ln h - \frac{\partial^2 \ln\sqrt{fl}}{\partial x_1^2} - \left(\frac{\partial \ln\sqrt{f}}{\partial x_1}\right)^2 - \left(\frac{\partial \ln\sqrt{l}}{\partial x_1}\right)^2\\
&\quad + \frac{1}{2}\frac{\partial \ln h}{\partial x_1}\frac{\partial \ln\sqrt{fl}}{\partial x_1} - \frac{1}{2}\frac{\partial \ln h}{\partial x_2}\frac{\partial \ln\sqrt{fl}}{\partial x_2},\\
R_{22} &= -\frac{1}{2}\Delta^2 \ln h - \frac{\partial^2 \ln\sqrt{fl}}{\partial x_2^2} - \left(\frac{\partial \ln\sqrt{f}}{\partial x_2}\right)^2 - \left(\frac{\partial \ln\sqrt{l}}{\partial x_2}\right)^2\\
&\quad - \frac{1}{2}\frac{\partial \ln h}{\partial x_1}\frac{\partial \ln\sqrt{fl}}{\partial x_1} + \frac{1}{2}\frac{\partial \ln h}{\partial x_2}\frac{\partial \ln\sqrt{fl}}{\partial x_2},\\
R_{33} &= -\frac{1}{2h}\left\{\Delta^2 l + \left[l, \ln\sqrt{\frac{f}{l}}\right]\right\},\\
R_{12} &= -\frac{\partial^2 \ln\sqrt{fl}}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{1}{2}\frac{\partial \ln\sqrt{fl}}{\partial x_1}\frac{\partial \ln h}{\partial x_2} + \frac{1}{2}\frac{\partial \ln\sqrt{fl}}{\partial x_2}\frac{\partial \ln h}{\partial x_1}\\
&\quad - \frac{\partial \ln\sqrt{f}}{\partial x_1}\frac{\partial \ln\sqrt{f}}{\partial x_2} - \frac{\partial \ln\sqrt{l}}{\partial x_1}\frac{\partial \ln\sqrt{l}}{\partial x_2},\\
R_{01} &= R_{02} = R_{03} = R_{13} = R_{23} \equiv 0.
\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Dabei werden folgende beiden Symbole zur Abkürzung verwendet:

$$\Delta^2\alpha = \frac{\partial^2\alpha}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\alpha}{\partial x_2^2};\quad [\alpha, \beta] = \frac{\partial\alpha}{\partial x_1}\frac{\partial\beta}{\partial x_1} + \frac{\partial\alpha}{\partial x_2}\frac{\partial\beta}{\partial x_2}.$$

Es ist nun zu untersuchen, wann die Gleichungen (2) unter Berücksichtigung von (5) integrabel sind. Im Falle des materiefreien Raumes erübrigt sich allerdings die Aufstellung der Integrabilitätsbedingungen, denn für $T_{ik} = 0$ läßt sich stets eine Lösung angeben (nämlich die triviale Lösung $g_{ik} = \text{const}$). Für den Fall des materieerfüllten Raumes hingegen werden die Integrabilitätsbedingungen in der Regel den T_{ik} gewisse Beschränkungen auferlegen [1]). Da wir uns in dieser Untersuchung hauptsächlich mit dem materiefreien Raume beschäftigen werden, sollen die erwähnten Integrabilitätsbedingungen hier nicht näher untersucht werden, wir begnügen uns lediglich mit der Konstatierung, daß im statischen Falle stets gelten muß $T_{01} = T_{02} = T_{03} = T_{13} = T_{23} = 0$, wie ein Vergleich von (2) mit (5) lehrt.

[1]) Diese Beschränkungen haben physikalische Bedeutung, sie stellen nämlich die Bedingungen dar, denen die Spannungen genügen müssen, damit die betreffende Massenverteilung stabil ist.

Um die Feldgleichungen für den materiefreien Raum zu integrieren führen wir eine von Weyl herrührende[1]) weitere Spezialisierung der Koordinaten ein. Es läßt sich nämlich leicht die Beziehung verifizieren:

$$\Delta^2\sqrt{fl} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{l}{f}}\left\{\Delta^2 f - \left[f, \ln\sqrt{\frac{f}{l}}\right]\right\} + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{f}{l}}\left\{\Delta^2 l + \left[l, \ln\sqrt{\frac{f}{l}}\right]\right\} \quad (6)$$

Wenn der Ausdruck (6) verschwindet, so ist $\sqrt{fl}$ eine Potentialfunktion. Im materiefreien Raum ist dies stets der Fall, da die Ausdrücke in den geschweiften Klammern bis auf nicht verschwindende Faktoren mit R_{00} bzw. mit R_{33} übereinstimmen, wie ein Blick auf (5) lehrt. Ebenso verschwindet (6) für gewisse spezielle Massenverteilungen, die von Weyl näher untersucht worden sind[1]). Vermöge der Beziehung $\Delta^2\sqrt{fl} = 0$ ist es aber möglich, statt x_1 und x_2 neue Koordinaten einzuführen, $r = \sqrt{fl}$ und z, so daß das Linienelement die Gestalt annimmt[2]):

$$ds^2 = f dt^2 - h(dr^2 + dz^2) - \frac{r^2}{f} d\vartheta^2 \quad (\vartheta = x_3) \qquad (7)$$

und die Gleichungen (5) übergehen in:

$$\left.\begin{aligned}
R_{00} &= \frac{1}{2h}\left\{\Delta^2 f - \left[f, \ln\frac{f}{r}\right]\right\},\\
R_{11} &= -\frac{1}{2}\Delta^2 \ln h + \frac{1}{r}\frac{\partial \ln f}{\partial r} + \frac{1}{2r}\frac{\partial \ln h}{\partial r} - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \ln f}{\partial r}\right)^2,\\
R_{22} &= -\frac{1}{2}\Delta^2 \ln h - \frac{1}{2r}\frac{\partial \ln h}{\partial r} - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \ln f}{\partial z}\right)^2,\\
R_{33} &= \frac{r^2}{f^2}\frac{1}{2h}\left\{\Delta^2 f - \left[f, \ln\frac{f}{r}\right]\right\},\\
R_{12} &= \frac{1}{2r}\frac{\partial \ln h}{\partial z} - \frac{1}{2}\frac{\partial \ln f}{\partial r}\frac{\partial \ln f}{\partial z} + \frac{1}{2r}\frac{\partial \ln f}{\partial z}.
\end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

Dabei bedeuten jetzt die Symbole

$$\Delta^2\alpha = \frac{\partial^2\alpha}{\partial r^2} + \frac{\partial^2\alpha}{\partial z^2}; \quad [\alpha, \beta] = \frac{\partial\alpha}{\partial r}\frac{\partial\beta}{\partial r} + \frac{\partial\alpha}{\partial z}\frac{\partial\beta}{\partial z}.$$

Es ist aber festzuhalten, daß eine derartige Spezialisierung des Koordinatensystems nur im Vakuum und in speziellen Fällen im materie-

[1]) H. Weyl, l. c.

[2]) Man erkennt leicht, daß es gewisse Transformationen gibt, die die Form (4) des Linienelements invariant lassen, und zwar ist dies dann der Fall, wenn die neuen Variablen y_1, y_2 konjugierte Potentialfunktionen von x_1, x_2 sind (konforme Abbildung!). Wenn (6) verschwindet, können wir, ohne die Gestalt des Linienelements zu verändern, $r = \sqrt{fl}$ setzen, wofern wir z gleich der zu r konjugierten Potentialfunktion annehmen.

erfüllten Raum möglich ist, im allgemeinen wird man vom Linienelement (4) auszugehen haben.

Im materiefreien Raume müssen die Ausdrücke (8) alle verschwinden. Indem wir $\psi = \ln\sqrt{f}$, $\gamma = \ln\sqrt{hf}$ als neue Unbekannte einführen, erhalten wir aus (8) folgende leicht zu integrierende Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = 0,\\ &\frac{\partial\gamma}{\partial r} = r\left\{\left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)^2 - \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2\right\},\\ &\frac{\partial\gamma}{\partial z} = 2r\frac{\partial\psi}{\partial r}\frac{\partial\psi}{\partial z}, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

wobei

$$\left.\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial r}\right) \equiv \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial z}\right).\right\}$$

Diese Gleichungen wurden zuerst von Levi-Civita aufgestellt[1]). Ihre Integrale stellen die allgemeine Lösung des statischen, materiefreien, axialsymmetrischen Feldes dar. ψ ist eine axialsymmetrische Potentialfunktion, das zugehörige γ ist jeweils durch einfache Quadraturen zu gewinnen. Wir wollen die Integration für den Spezialfall des zylindersymmetrischen Feldes durchführen. Zu diesem Zwecke haben wir in (9) alle Ableitungen nach z verschwinden zu lassen. Die Ausrechnung ergibt $ds^2 = Ar^{2\alpha}dt^2 - Br^{2\alpha(\alpha-1)}(dr^2 + dz^2) - \frac{r^{2(1-\alpha)}}{A}d\vartheta^2$. Dabei sind die Konstanten A und B offenbar unwesentlich, so daß man sie gleich Eins annehmen kann. Das Linienelement erhält dann die Gestalt:

$$ds^2 = r^{2\alpha}dt^2 - r^{2\alpha(\alpha-1)}(dr^2 + dz^2) - r^{2(1-\alpha)}d\vartheta^2. \tag{10}$$

(10) ist auf der Achse $r = 0$ nur für $\alpha = 0$ regulär und geht dabei in das euklidische Linienelement über. Daraus schließen wir, daß im Innern eines unendlich langen Hohlzylinders stets streng die euklidische Geometrie herrscht. $\alpha \neq 0$ stellt Lösungen dar, wo die Achse mit Masse belegt ist, den willkürlichen Parameter α haben wir, wie in der Schwarzschildschen Lösung, als eine Funktion der Belegungsdichte anzusehen.

Es sei noch erwähnt, daß die Gleichungen (9) in erster Näherung (d. h. hier, wenn sich das Linienelement (7) nur wenig vom euklidischen unterscheidet, $f - 1$, $h - 1 \ll 1$) für das Feld in der Nähe der Symmetrieachse von hohlzylinderartig, axialsymmetrisch angeordneten Massen ein Kraftfeld liefern, das durchaus einem Zentrifugalfeld entspricht. Coriolis-

[1]) Levi-Civita, l. c.

kräfte treten hier, im statischen Falle, nicht auf. An dieser Stelle soll aber hierauf nicht näher eingegangen werden, da wir weiter unten (§ 3) bei der Diskussion des stationären Falles auf diese Dinge noch ausführlich zu sprechen kommen.

Für den stationären Fall ist die Aufstellung der Feldgleichungen (2) nicht so einfach wie oben beim statischen Fall, da wir hier drei unbekannte Funktionen, g_{01}, g_{02}, g_{03}, mehr zu bestimmen haben. Eine einfache Überlegung lehrt, daß hier im allgemeinen keine der zehn Größen R_{ik} identisch verschwindet, also können von vornherein nach den Feldgleichungen (2) alle T_{ik} von Null verschieden sein. Um den Zustand der Materie im stationären axialsymmetrischen Falle allgemein zu untersuchen, wird es daher, wie schon oben betont worden ist, notwendig sein, die Integrabilitätsbedingungen der Feldgleichungen anzusetzen.

Im nächsten Paragraphen sollen zunächst einige Anwendungen der bisher gewonnenen Gleichungen auf zeitlich variable Felder gegeben werden, bevor wir uns der Betrachtung des stationären Falles zuwenden.

§ 2. Zeitlich variable Felder. Wir gehen vom Linienelement in der Gestalt (4) aus. Wie wir gesehen haben, gelten dann unter der Voraussetzung, daß f, h und l nur Funktionen von x_1 und x_2 sind, die Beziehungen (5), ganz unabhängig davon, ob wir x_3 als „Drehkoordinate" betrachten oder nicht. Wir führen nun die Transformation durch:

$$\bar{t} = i x_3, \quad x = x_1, \quad y = it, \quad z = x_2,$$

dann nimmt, indem wir statt $\bar{t}$ wieder t schreiben, das Linienelement die Gestalt an:

$$ds_3 = h(dt^2 - dx^2) - f dy^2 - l dz^2, \tag{11}$$

wobei jetzt die Koeffizienten in (11) nur von t und x abhängen. Um die R_{ik} für diesen Fall zu erhalten, haben wir die in (5) gegebenen Größen nach den bekannten Transformationsformeln für Tensoren zu transformieren und die alten Variablen durch die neuen zu ersetzen. Dadurch erhalten wir freilich nicht das allgemeine Feld, das von der Zeit und von einer Raumkoordinate abhängt (in diesem Falle müßte man alle g_{ik} als von Null verschieden voraussetzen), hingegen bedeutet es keine Beschränkung, daß $g_{00} = -g_{11}$ gesetzt wird; wäre dies nämlich nicht der Fall, so ließe es sich stets durch eine einfache, reelle Koordinatentransformation auf diese Form bringen. Wir beschränken uns auch hier im wesentlichen auf den materiefreien Raum, $R_{ik} = 0$, und schreiben für diesen Fall die auf die oben angegebene Weise aus (5) folgenden Differentialgleichungen an, wobei wir gleichzeitig davon Ge-

brauch machen, daß der Ausdruck (6) im leeren Raume verschwindet. Wir erhalten so:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial^2\sqrt{fl}}{\partial x^2}-\frac{\partial^2\sqrt{fl}}{\partial t^2}=0,\\
&\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}-\frac{\partial^2 f}{\partial t^2}=\frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial \ln\sqrt{\frac{f}{l}}}{\partial x}-\frac{\partial f}{\partial t}\frac{\partial \ln\sqrt{\frac{f}{l}}}{\partial t},\\
&-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\ln h}{\partial x^2}-\frac{\partial^2\ln h}{\partial t^2}\right)-\frac{\partial^2\ln\sqrt{fl}}{\partial x^2}-\left(\frac{\partial\ln\sqrt{f}}{\partial x}\right)^2-\left(\frac{\partial\ln\sqrt{l}}{\partial x}\right)^2\\
&\qquad+\frac{1}{2}\frac{\partial\ln h}{\partial x}\frac{\partial\ln\sqrt{fl}}{\partial x}+\frac{1}{2}\frac{\partial\ln h}{\partial t}\frac{\partial\ln\sqrt{fl}}{\partial t}=0,\\
&-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\ln h}{\partial x^2}-\frac{\partial^2\ln h}{\partial t^2}\right)+\frac{\partial^2\ln\sqrt{fl}}{\partial t^2}+\left(\frac{\partial\ln\sqrt{f}}{\partial t}\right)^2+\left(\frac{\partial\ln\sqrt{l}}{\partial t}\right)^2\\
&\qquad-\frac{1}{2}\frac{\partial\ln h}{\partial x}\frac{\partial\ln\sqrt{fl}}{\partial x}-\frac{1}{2}\frac{\partial\ln h}{\partial t}\frac{\partial\ln\sqrt{fl}}{\partial t}=0,\\
&-\frac{\partial^2\ln\sqrt{fl}}{\partial x\,\partial t}+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\ln\sqrt{fl}}{\partial x}\frac{\partial\ln h}{\partial t}+\frac{\partial\ln\sqrt{fl}}{\partial t}\frac{\partial\ln h}{\partial x}\right)\\
&\qquad-\frac{\partial\ln\sqrt{f}}{\partial x}\frac{\partial\ln\sqrt{f}}{\partial t}-\frac{\partial\ln\sqrt{l}}{\partial x}\frac{\partial\ln\sqrt{l}}{\partial t}=0.
\end{aligned}\right\}\quad(12)$$

Bevor wir auf die Diskussion dieser Gleichungen eingehen, soll noch die Energieströmung in unserem Felde untersucht werden. Zu diesem Zwecke haben wir den Einsteinschen Pseudoenergietensor zu bilden. Wir gehen am besten von den von Weyl angegebenen Gleichungen aus[1]):

$$t_i^k=\mathfrak{H}\delta_i^k-\frac{1}{2}\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial g_{\alpha\beta,k}}g_{\alpha\beta,i}.$$

Dabei ist

$$\mathfrak{H}=\sqrt{-g}\,g^{ik}\left(\begin{Bmatrix}ik\\r\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}rs\\s\end{Bmatrix}-\begin{Bmatrix}ir\\s\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}ks\\r\end{Bmatrix}\right).$$

Die Rechnung ergibt für die uns interessierenden Komponenten:

$$\left.\begin{aligned}
t_{01}=t_{10}&=\frac{1}{4}\left\{\frac{\partial\ln h}{\partial x}\left(\frac{\partial\ln f}{\partial t}+\frac{\partial\ln l}{\partial t}\right)+\frac{\partial\ln h}{\partial t}\left(\frac{\partial\ln f}{\partial x}+\frac{\partial\ln l}{\partial x}\right)\right.\\
&\qquad\left.+\frac{\partial\ln f}{\partial x}\frac{\partial\ln l}{\partial t}+\frac{\partial\ln f}{\partial t}\frac{\partial\ln l}{\partial x}\right\},\\
t_{02}&=t_{20}=0,\\
t_{03}&=t_{30}=0.
\end{aligned}\right\}\quad(13)$$

Man erkennt aus (13), daß im allgemeinen in der x-Richtung ein Energiestrom vorhanden ist — soweit man aus dem Pseudoenergietensor zu

[1]) H. Weyl, Raum, Zeit, Materie, 5. Aufl., S. 272.

schließen berechtigt ist. Wir haben es hier mit speziellen Formen von „ebenen" Gravitationswellen zu tun, wie sie in schwachen Feldern zuerst von Einstein nachgewiesen wurden[1]). Die durch (12) und (13) gegebenen Wellen existieren hingegen in beliebig starken Feldern. Im folgenden diskutieren wir zwei partikuläre Integrale von (12).

Zunächst erkennt man aus der ersten Gleichung in (12), daß sich die Größe $\sqrt{fl}$ in einer „ebenen" Welle entlang der x-Achse ausbreitet. Eine partikuläre Lösung ist nun:

$$f = l = \text{const}, \quad h = h(x - t).$$

Durch Einsetzen in (13) erkennt man, daß diese Lösung einer energiefreien Welle entspricht. Diese Welle ist, genau wie die entsprechenden energiefreien Wellen, die Einstein gefunden hat, nur scheinbar und kann durch eine Koordinatentransformation weggebracht werden, wie man sich durch Bildung des Riemann-Christoffelschen Krümmungstensors R^{β}_{ika} überzeugt, dessen sämtliche Komponenten für unsere Lösung identisch verschwinden. (Dies ist ja bekanntlich die Bedingung dafür, daß sich ein „euklidisch-kartesisches" Koordinatensystem einführen läßt.) Es ist hervorzuheben, daß unser Resultat hier streng gilt, während bei Einstein sowohl das Wegtransformieren der Welle als auch die Energielosigkeit nur in erster Näherung gelten. Eine zweite Lösung von (12) erhält man, indem man setzt:

$$f = l, \quad h = \text{const}.$$

Die Gleichungen (12) ergeben dann $f = C(x - t + D)^2$. Dies ist eine wirkliche Welle, die im Unendlichen über alle Grenzen wächst. Ihr Energietransport ist gegeben durch:

$$t_{01} = -\frac{1}{x - t + D}; \quad t_0^1 = t_{0k} g^{k1} \sqrt{-g} = C(x - t + D).$$

Um das allgemeine Integral von (12) zu erhalten, gehen wir analog vor wie in § 1. Auf Grund der ersten Gleichung von (12) ist es nämlich wieder möglich, neue Koordinaten einzuführen:

$$\bar{t} = \bar{t}(t, x), \quad r = \sqrt{fl}, \quad \bar{z} = y, \quad \vartheta = z,$$

wobei $\bar{t}$ die zu r konjugierte Lösung der Wellengleichung darstellt. In diesen neuen Koordinaten lautet dann das Linienelement:

$$ds^2 = \mu(dt^2 - dr^2) - \lambda dz^2 - \frac{r^2}{\lambda} d\vartheta^2, \tag{14}$$

---

[1]) A. Einstein, Über Gravitationswellen. Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1918, S. 154.

wobei die Querstriche wieder weggelassen werden. Die neuen Koeffizienten des Linienelements sind dabei Funktionen der alten. Führen wir wieder neue Unbekannte $\psi = \ln\sqrt{\lambda}$, $\gamma = \ln\sqrt{\lambda\mu}$ ein, so erhält man wie früher:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} - \frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0, \\ &\frac{\partial\gamma}{\partial r} = r\left\{\left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)^2\right\}, \\ &\frac{\partial\gamma}{\partial t} = 2r\frac{\partial\psi}{\partial r}\frac{\partial\psi}{\partial t}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Das allgemeine Integral dieser Differentialgleichungen gibt auch die allgemeine Lösung von (12), diese erhält man einfach durch Rücktransformation auf die früheren Koordinaten. (15) und (14) lassen aber noch eine andere Deutung zu. Faßt man nämlich in (14) ϑ als Rotationskoordinate auf, die von 0 bis 2π läuft, so stellt (14) das Linienelement in einem Raume von Zylindersymmetrie dar. (15) gibt also auch gleichzeitig die Lösung für „Zylinderwellen". Ein Integral der ersten Gleichung in (15) lautet[1]):

$$\psi = \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} F(t + r\cos\varphi)\,d\varphi.$$

γ bestimmt man hieraus durch eine Quadratur. Man erkennt ohne weiteres an der Differentialgleichung, daß sie für große r in die gewöhnliche Wellengleichung übergeht, in hinreichend großer Entfernung von der Achse kann man einen Teil der Zylinderwelle als ebene Welle auffassen, und dort breiten sich dann λ und μ in der aus der Elektrodynamik bekannten Weise aus, wie die Gleichungen (15) lehren.

Aus den vorstehenden Betrachtungen sieht man, wie sich das Gravitationsfeld ausbreitet. Die Analogie mit der Elektrodynamik ist hier nicht so vollständig wie in den Einsteinschen Näherungslösungen. Nicht die g_{ik} selber, sondern gewisse Kombinationen ihrer Logarithmen breiten sich in einfacher Art aus. Diese Komplikation, die das Problem gegenüber der Elektrodynamik erfährt, rührt in erster Linie davon her, daß die Lichtgeschwindigkeit selber von der Welle abhängt. Diese Abhängigkeit der Ausbreitungsgeschwindigkeit von der Welle wird in der Einsteinschen Näherung vernachlässigt; daher die bessere Analogie zur Elektrodynamik.

Es ist nun noch zu untersuchen, was für Massenanordnungen die von uns betrachteten Wellen erregen. Zu diesem Zwecke erstrecken wir

[1]) Vgl. Nielsen, Handbuch der Zylinderfunktionen, S. 142.

unsere Ansätze ins Innere der Materie. Nach Ausführung der oben angegebenen komplexen Transformation erkennt man aus (5), daß bei unserer Wahl des Linienelements (11) stets gilt $R_{02} = R_{03} = R_{12} = R_{13} = R_{23} \equiv 0$, woraus in Verbindung mit (2) folgt, daß nur die Komponente T_{01} des Energieflusses von Null verschieden sein kann. Die von uns oben untersuchten Wellen werden daher von großen „ebenen" Platten, die in der x-Richtung schwingen bzw. von zylindersymmetrisch angeordneten Massen, die in radialer Richtung pulsieren, erregt.

§ 3. Das stationäre Feld in erster Näherung. Das stationäre Feld soll nur in der von Einstein eingeführten Näherung betrachtet werden, d. h. das Linienelement (1) soll sich nur um Glieder, die von erster Ordnung klein sind, vom euklidischen Linienelement in Zylinderkoordinaten unterscheiden. Wir schreiben das Linienelement (1) bei bloßer Änderung der Bezeichnungsweise in der Form:

$$ds^2 = (1 + \gamma^*_{00})\,dt^2 + 2\,\gamma^*_{01}\,dr\,dt + 2\,\gamma^*_{02}\,dz\,dt + 2\,\gamma^*_{03}\,d\vartheta\,dt - (1 + \gamma^*_{11})\,(dr^2 + dz^2) - r^2\,(1 + \gamma^*_{33})\,d\vartheta^2.$$

Unsere Voraussetzungen besagen dann, daß die Größen γ^*_{00}, γ^*_{01}, γ^*_{02}, γ^*_{03}, γ^*_{11}, γ^*_{33} von erster Ordnung klein sind. Nun führen wir vermittelst der Transformation

$$t = t, \quad x = r \cdot \cos\vartheta, \quad y = r \cdot \sin\vartheta, \quad z = z$$

neue Koordinaten ein.

Die Koeffizienten des Linienelements drücken sich in den neuen Koordinaten durch die alten nach den bekannten Transformationsformeln aus:

$$g_{ik} = \frac{\partial x^*_\gamma}{\partial x_i}\,\frac{\partial x^*_\nu}{\partial x_k}\,g^*_{\gamma\nu}.$$

Wir erhalten für die uns interessierenden Größen:

$$\left.\begin{aligned} \gamma_{00} &= \gamma^*_{00}, & \gamma_{01} &= \gamma^*_{01}\frac{x}{r} - \gamma^*_{03}\frac{y}{r^2}, \\ \gamma_{33} &= \gamma^*_{33}, & \gamma_{02} &= \gamma^*_{01}\frac{y}{r} + \gamma^*_{03}\frac{x}{r^2}, \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

wobei zu beachten ist, daß die γ^*_{ik} nur Funktionen von r und z sind. Die Ausdrücke (16) haben wir nun in die Feldgleichungen (2) einzusetzen. Dabei wollen wir uns auf Glieder erster Ordnung beschränken, für den materiefreien Raum erhalten wir dann:

$$R_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \gamma^r_k}{\partial x_i \partial x_r} + \frac{\partial^2 \gamma^r_i}{\partial x_k \partial x_r} - \frac{\partial^2 \gamma^n_r}{\partial x_i \partial x_k}\right) - \frac{1}{2}\,\gamma_{ik} = 0. \tag{17}$$

Zunächst sehen wir aus (16), daß γ_{00}, γ_{33} nur von r und z abhängen und daß sich die beiden anderen Größen schreiben lassen:

$$\gamma_{01} = x f(r, z) - y g(r z), \qquad \gamma_{02} = y f(r, z) + x g(r, z).$$

Diese vier unbekannten Funktionen, die die Bewegung eines langsam bewegten Massenpunktes bestimmen, werden in erster Näherung durch die Differentialgleichungen (17) bestimmt. Zur Diskussion der Lösung wählen wir zwei Fälle, die zuerst von Thirring[1]) im speziellen betrachtet wurden. Als ersten Fall fassen wir das Feld in der Nähe der Achse rotationssymmetrisch verteilter, stationär bewegter Massen ins Auge. Dabei kann es sich bei der Allgemeinheit unserer Ansätze um beliebig viele ineinandergeschachtelte Massenanordnungen, die mit verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten rotieren, handeln. Ferner spielen zunächst auch die Randbedingungen keine Rolle, da wir von den Differentialgleichungen ausgehen. Wir gehen, da wir ja im massenfreien Raum reguläre Lösungen zu vermuten haben, so vor, daß wir die vier gesuchten Funktionen als Potenzreihen in r ansetzen, und diese in (17) einführen. Auf Grund von (17) erhält man dann, wie man sich leicht überzeugt, folgende Entwicklungen:

$$\gamma_{00} = \alpha(z) - \frac{\alpha''(z)}{\varkappa_2} r^2 + \frac{\alpha^{(IV)}(z)}{\varkappa_4} r^4 - \cdots + \cdots \tag{18}$$

$$\text{rot } \gamma = \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \gamma_{03}}{\partial y} - \frac{\partial \gamma_{02}}{\partial z} &= y\left\{\sigma(z) - \frac{\sigma''(z)}{k_2} r^2 + \frac{\sigma^{(IV)}(z)}{k_4} r^4 + \cdots\right\} \\ &\quad - x\left\{\tau(z) - \frac{\tau''(z)}{k_2} r^2 + \cdots -\right\} \\ \frac{\partial \gamma_{01}}{\partial z} - \frac{\partial \gamma_{03}}{\partial x} &= -x\left\{\sigma(z) - \frac{\sigma''(z)}{k_2} r^2 + \cdots - \cdots\right\} \\ &\quad - y\left\{\tau(z) - \frac{\tau''(z)}{k_2} r^2 + \cdots -\right\} \\ \frac{\partial \gamma_{02}}{\partial x} - \frac{\partial \gamma_{01}}{\partial y} &= 2\left\{\psi(z) - \frac{\psi''(z)}{\varkappa_2} r^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{\psi^{(IV)}(z)}{\varkappa_4} r^4 - \cdots + \cdots\right\}^{2}) \end{aligned} \right\} \tag{19}$$

[1]) Phys. ZS. **19**, 33 und 156, 1918; **22**, 29, 1921. Während aber die zweite dieser Arbeiten das Feld außerhalb einer rotierenden Kugel in der betrachteten Näherung richtig gibt, führt die erste, wie schon von Lanczos bemerkt wurde, auf Lösungen, die den Feldgleichungen widersprechen. Dies rührt, wie Lanczos ausführt, daher, daß die Spannungen nicht richtig angesetzt wurden. Wir glauben auf Grund unserer Gleichungen das Problem im Prinzip ohne Zuhilfenahme irgendwelcher Annahmen über den Materietensor entscheiden zu können.

[2]) Der „Vektor" (R_{01}, R_{02}, R_{03}) ist nämlich nach (17) gleich

$$-\frac{1}{2}(\Delta\gamma - \text{graddiv}\,\gamma), \text{ wobei } \gamma = (\gamma_{01}, \gamma_{02}, \gamma_{03}),$$

daraus folgt Δ rot $\gamma = 0$, woraus die Gleichungen (19) fließen.

Die linken Seiten in (19) stellen dabei nach Thirring[1]) direkt die Komponenten der Corioliskraft dar. α, σ, ψ ($\tau = \psi'$), sind willkürliche Funktionen von z und werden in jedem konkreten Fall von der bei uns willkürlich gelassenen Verteilung der felderzeugenden Massen in Richtung der Rotationsachse abhängen. Beschränken wir uns auf die nächste Umgebung der Achse, so daß man in den Reihen nur die ersten Glieder zu berücksichtigen braucht und überdies das Produkt der Koordinaten mit den Geschwindigkeiten vernachlässigen kann, so erhält man nach Thirring für einen langsam bewegten Massenpunkt folgende Bewegungsgleichungen[1]):

$$\left.\begin{aligned} \ddot{x} &= 2\psi(z)\cdot\dot{y} + \frac{\alpha''(z)}{\varkappa_2}x, \\ \ddot{y} &= -2\psi(z)\dot{x} - \frac{\alpha''(z)}{\varkappa_2}y, \\ \ddot{z} &= +\frac{1}{2}\alpha'(z). \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Weiter außen lauten die Bewegungsgleichungen (ebenfalls für kleine Geschwindigkeiten):

$$\left.\begin{aligned} \ddot{x} &= 2\left\{\psi(z) + \frac{\psi''(z)}{k_2}r^2 + \cdots\right\}\dot{y} + \{x[\sigma(z) - \cdots] \\ &\qquad + y[\tau(z) - \cdots]\}\dot{z} - x\left\{\frac{\alpha''(z)}{k_2} - \cdots\right\} \\ \ddot{y} &= -2\{\psi(z) - \cdots +\}\dot{x} + \{y[\sigma(z) - \cdots + \cdots] \\ &\qquad - x[\tau(z) - \cdots]\}\dot{z} - y\left\{\frac{\alpha''(z)}{k_2} - \cdots\right\} \\ \ddot{z} &= -\{x[\sigma(z) - \cdots] + y[\tau(z) - \cdots]\}\dot{x} - \{y[\sigma(z) - \cdots] \\ &\qquad - x[\tau(z) - \cdots]\}\cdot\dot{y} + \frac{1}{2}\{\alpha'(z) - \cdots\} \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Aus diesen Gleichungen erkennt man, daß im allgemeinen Coriolis- und Zentrifugalkräfte auftreten, die natürlich in unserem Falle noch von z abhängen können. Ferner tritt eine Kraft in der Richtung der Rotationsachse auf, wie sie schon von Thirring gefunden wurde. Diese Kraft hängt von der Massenverteilung in der z-Richtung ab und wurde von Thirring als gewöhnliche Gravitationsanziehung gedeutet. Ferner

[1]) H. Thirring, Phys. ZS. **19**, 36—37, 1918.

erkennt man durch Nullsetzen von γ_{01}, γ_{02}, γ_{03}, daß, wie schon am Ende von § 1 angedeutet wurde, die Zentrifugalkräfte beim Übergang zum statischen Fall unverändert bleiben. Die oben erhaltenen Zentrifugalkräfte sind somit keine Folge der Rotation, sondern eine Folge der Massenattraktion, die schon in der Newtonschen Theorie auftritt. Hier wird es auch klar, warum bei Thirring die Zentrifugalkräfte im Gegensatz zu den Corioliskräften nicht wegtransformiert werden können, denn es ist im allgemeinen nicht möglich, die Gravitationswirkung eines Körpers in einem endlichen Bereich wegzutransformieren. Man könnte allerdings erwarten, daß bei der Rotation schwerer Massen auch Zentrifugalkräfte auftreten, die bei Aufhören der Rotation ebenfalls verschwinden. (Bei Thirring wird durch die Proportionalität der Zentrifugalkräfte mit ω^2 der Anschein erweckt, als ob es sich tatsächlich um „echte" Rotationseffekte handeln würde, man überzeugt sich jedoch leicht, daß die Proportionalität mit ω^2 mit der Vergrößerung der schweren Äquatormasse mit ω zusammenhängt. Die Thirringschen Zentrifugalkräfte würden auch nach der speziellen Relativitätstheorie auftreten.) „Echte" Zentrifugalkräfte, die auch in einem rotierenden Hohlzylinder auftreten müßten, können wir in der angewandten Näherung nicht erhalten, darum sind auch die Zentrifugalkräfte, die im feldfreien Raum bei Transformation auf ein rotierendes Koordinatensystem auftreten, in (20) nicht enthalten. Nach (20) ist jede radiale Zentrifugalkraft mit einer axialen unzertrennlich verbunden.

Um das Feld außerhalb einer rotierenden Masse zu bestimmen, kann man analog vorgehen, nur muß man in diesem Falle die Randbedingungen im Unendlichen mit hinzunehmen und dann nach negativen Potenzen von r entwickeln. Man erhält dann die gewöhnlichen Newtonschen Kräfte und außerdem noch Coriolis- und Zentrifugalkräfte wie bei Thirring und Lense[1]). Genauer wollen wir auf diesen Fall nicht eingehen, da er prinzipiell nichts Neues bringt.

Es sollen noch einige Worte über den Feldzustand im materieerfüllten Raum gesagt werden. Statt (17) hätten wir in diesem Falle die Gleichungen für den materieerfüllten Raum aufzustellen gehabt, ferner müßte man beim Ansetzen des Materietensors die Integrabilitätsbedingungen dieser Gleichungen berücksichtigen. Dies wird nun im allgemeinen sehr kompliziert sein, außerdem dürften die so erhaltenen Gleichungen nicht viel Sinn haben, da das Feld im Innern der Materie

[1]) Phys. ZS. **19**, 156, 1918.

nicht von vornherein als schwach anzusetzen sein wird. Soll jedoch der Materietensor nur zu dem Zwecke in die Betrachtungen einbezogen werden, um den Zusammenhang der Massen mit den auftretenden Kräften zu erhalten, wie dies bei Thirring der Fall ist, so scheint uns folgender Weg gangbar, der von Weyl in seiner oben zitierten Arbeit unbeabsichtigterweise eingeschlagen wurde: Es werden zuerst nur die Gleichungen für die „zeitlichen" Komponenten des Materietensors angesetzt, hieraus werden dann die g_{ik} berechnet; die Spannungen, die die so angenommene Massenkonfiguration in stabilem Gleichgewicht halten, lassen sich dann nachträglich aus den restlichen sechs Gravitationsgleichungen bestimmen.

Im nächsten Paragraphen sollen auf Grund der bisherigen Überlegungen noch einige prinzipielle Bemerkungen zum Machschen Prinzip Platz finden.

§ 4. Einige prinzipielle Bemerkungen. Aus den Betrachtungen des letzten Paragraphen erkennt man, daß es nur in unserer Näherung einen Sinn hat, von Coriolis- und Zentrifugalkräften zu sprechen. Für starke Gravitationsfelder und bei schnellen Bewegungen sind die Bewegungsgleichungen wesentlich komplizierter und weisen im allgemeinen keine Analogien mit den klassischen Bewegungsgleichungen in einem rotierenden System auf. In diesem Sinne kann man sagen, daß nur die Corioliskräfte dem Rotationsproblem eigentümlich sind, während Zentrifugalkräfte auch im statischen Fall auftreten.

Das Problem der stationären Rotation war es auch, das zuerst zu den Betrachtungen über das Machsche Prinzip führte. Es scheint daher geboten, hier noch auf diesen Punkt näher einzugehen. Da dieses Problem jedoch nicht an das Rotationsproblem gebunden ist, wollen wir zu diesem Zweck wieder von den Feldgleichungen (2) ausgehen und das Problem der stationären Rotation nur zur Illustration des allgemeinen Falles verwenden.

In der Einsteinschen Fassung[1]) lautet das Machsche Prinzip: Das metrische Feld ist durch den Energietensor der Materie bedingt und restlos bestimmt.

In der klassischen Mechanik ist dieses Prinzip bekanntlich nicht erfüllt, wie man am einfachsten aus der Betrachtung zweier axialsymmetrisch angeordneter, gegeneinander rotierender Massen erkennt, denn es wäre denkbar, daß, von dem einen Körper aus betrachtet,

[1]) Ann. d. Phys. **55**, 241, 1918.

Corioliskräfte auftreten, in einem Bezugsystem, das gegenüber der zweiten Masse ruht, hingegen nicht.

Auch in der Relativitätstheorie ist das metrische Feld durch die Feldgleichungen bei gegebenem Materietensor zunächst noch nicht eindeutig bestimmt, und zwar weder bei Verwendung der Feldgleichungen in der Gestalt (2), noch in der modifizierten kosmologischen Fassung [1]). Zur vollkommenen Bestimmung des Feldes sind daher außer den Feldgleichungen noch gewisse Zusatzbedingungen notwendig. (Die Frage, ob es möglich ist, Differentialgleichungen anzugeben, die das Feld ohne Zusatzbedingungen eindeutig bestimmen, soll hier nicht untersucht werden. Jedenfalls stellen die „kosmologischen Gleichungen" keine derartigen Differentialgleichungen dar.) Diese Zusatzbedingungen hängen nun eng mit dem Machschen Prinzip zusammen. Bringt man etwa durch diese Zusatzbedingungen ein neues Element (z. B. von der Art des absoluten Raumes) in unsere Betrachtungen, so wird das Machsche Prinzip nicht erfüllt sein [2]). Andererseits ist es offenbar möglich, durch unsere Zusatzbedingungen alle diejenigen Lösungen der Feldgleichungen, die das Machsche Prinzip verletzen, auszuschließen. Solange die Zusatzbedingungen nicht bekannt sind, können wir auf Grund der von uns entwickelten Gleichungen auch nicht sagen, wie eine Welt beschaffen ist, in der nur zwei gegeneinander rotierende Massen vorhanden sind. Wohl aber ist es möglich, in einer massenerfüllten Welt das Feld in der Umgebung eines Körpers von kleiner Masse näherungsweise zu bestimmen. Ist uns nämlich eine bestimmte Massenverteilung und das dazugehörige metrische Feld einmal gegeben und bringen wir in dieses Feld eine neue Masse, die klein sein soll gegen die ursprünglich vorhandenen, so werden wir das Feld in der Umgebung dieser neuen Masse offenbar dadurch erhalten, daß wir zu den Feldgleichungen noch die invariante Zusatzbedingung hinzunehmen, daß das Feld der neuen Masse in hin-

---

[1]) Vgl. z. B. Weyl, Raum, Zeit, Materie, 5. Aufl., S. 287.

[2]) Man könnte etwa daran denken, einen Äther mit dem Materietensor $T_{ik} = \mu g_{ik}$ anzunehmen. Diese Annahme ist mit dem Michelsonexperiment verträglich und erscheint deshalb verlockend, weil sie den g_{ik} einen realen physikalischen Sinn gibt. Die Feldgleichungen in der allgemeinen Gestalt

$$R_{ik} - \frac{1}{2} g_{ik} R + \lambda g_{ik} = \mu g_{ik}$$

führen im großen auf die de Sittersche Hyperbelwelt. Dieser Äther würde dann den homogenen Untergrund der Welt bestimmen. Es sei noch erwähnt, daß sich Gravitationswellen in diesem Äther als periodische Störungen der Dichte und der Spannungen deuten lassen.

reichend großer Entfernung stetig in das ursprünglich vorhandene (von den ursprünglich vorhandenen Massen herrührende) Feld übergehe [1]).

Ob das Machsche Prinzip erfüllt ist, kann auf Grund der heutigen Erfahrungen nicht entschieden werden, jedenfalls aber geben die Feldgleichungen an sich weder einen Hinweis in der einen noch in der anderen Richtung.

Es sei noch erwähnt, daß sich unsere obigen Überlegungen ganz analog auf die Gleichungen des elektromagnetischen Feldes übertragen lassen; auch dort ist es denkbar, daß die Randbedingungen, die wir in der realen Welt annehmen, nur eine Folge der Einpassung in das Feld ferner Ladungen sind.

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Wien.

[1]) Es wird hier von der Annahme Gebrauch gemacht, daß der Einfluß kleiner Massen, an dem großer Massen gemessen, klein sei. Diese Annahme ist jedoch keineswegs willkürlich, sie liegt vielmehr jeder Feldtheorie zugrunde, da ohne sie keine Probekörper in ein Feld eingeführt werden dürften, somit eine Messung im Feld prinzipiell unmöglich wäre.

Zur Frage der Polarisation des Streu- und Fluoreszenzlichtes.

Von **Lothar Nordheim** in Göttingen.

(Eingegangen am 17. Juli 1925.)

Es werden die Störungen freier Atome unter Einfluß polarisierter Lichtwellen untersucht, und die Ergebnisse für die Theorie der Streu- und Fluoreszenzstrahlung verwertet.

Die Grundlagen für die bisherigen quantentheoretischen Erklärungsversuche der Dispersions-, Absorptions- und Streuungserscheinungen des Lichtes bildet die korrespondenzmäßige Umdeutung der klassischen Elektronenbewegungen in Quantenvorgänge. Es werden unter Voraussetzung gewisser einfacher Periodizitätseigenschaften der Atome die Störungen durch Lichtfelder berechnet, und dann versucht, die erhaltenen Ausdrücke für die Energie und das elektrische Moment derart in Quantenformeln umzusetzen, daß ein asymptotischer Anschluß für die Grenze großer Quantenzahlen gewahrt bleibt. Dieses Verfahren führte schon vielfach zum Ziele, siehe die Arbeiten von Kramers[1]), Born[2]), van Vleck[3]), Kramers und Heisenberg[4]), da diese Umsetzung durch die Natur der gewonnenen Formeln beinahe eindeutig festgelegt wurde. Die genannten Autoren haben sich nun bisher auf die Behandlung fest im Raume gebundener Atomsysteme beschränkt, die für viele Betrachtungen bereits ausreicht. In der Regel ist aber diese Voraussetzung nicht erfüllt. Wir haben vielmehr frei im Raume bewegliche Atome, deren jedes in seiner Hauptimpulsachse eine Vorzugsrichtung besitzt, die aber bei Fehlen äußerer Störungen in jeder beliebigen Lage stabil ist. Hierdurch wird das Problem komplizierter, da damit eine Entartung auftritt, die in besonderer Weise zu berücksichtigen ist. Besonders entstehen Schwierigkeiten bei der Frage der Polarisation der Streu- bzw. Fluoreszenzstrahlung, da die Lage der für die Reaktion des Atoms mit der Strahlung maßgebenden virtuellen Oszillatoren zunächst unbestimmt bleibt.

---

[1]) H. A. Kramers, Nature **113**, 673, 1924; **114**, 310, 1924.
[2]) M. Born, ZS. f. Phys. **26**, 379, 1924.
[3]) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **24**, 330, 1924.
[4]) H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925.

Diese Schwierigkeit hat nun Heisenberg[1]) durch einen Kunstgriff überwunden, indem er die Entartung durch ein passendes äußeres Kraftfeld aufhebt und dann zur Grenze des Verschwindens dieser Kraft übergeht. Dabei ist nur dafür Sorge zu tragen, daß der Charakter der Bewegung des Atoms durch daß Hilfsfeld nicht grundlegend geändert wird, da sonst der korrespondenzmäßige Schluß nicht zulässig ist, daß dem Verschwinden der Störung auch ein kontinuierlicher Übergang zu dem Verhalten freier Atome entspricht.

An Stelle eines solchen Vorgehens bietet sich noch eine sehr naturgemäß erscheinende Möglichkeit, dieses Problem zu behandeln, indem wir eine exakte Behandlung der Störungen eines freien Atoms unter Einfluß einer Lichtwelle zugrunde legen und dabei also auch die säkulären Störungen der Atomachsen mit berücksichtigen. Klassisch kommen wir so zu einem eindeutigen Resultat, und es fragt sich nur, ob eine einfache korrespondenzmäßige Umdeutung möglich ist. Dies sei im folgenden untersucht.

Die Methode der Störungsrechnung, die wir anzuwenden haben, ist bereits von Born[2]) vollständig entwickelt worden, so daß wir nur ihre Resultate anzugeben brauchen. Die Bewegung der Atomsysteme werde mit kanonisch konjugierten Winkel und Wirkungsvariabeln w_k^0, J_k^0 beschrieben. Diese zerfallen noch in zwei Klassen, die nicht-entarteten normalen, die wir durch die Indizes $\alpha, \beta, \ldots$ kennzeichnen, und die entarteten, die mit $\varrho, \sigma, \ldots$ bezeichnet seien. Entartet ist ein Freiheitsgrad, wenn das entsprechende J_ϱ^0 nicht in der Energiefunktion $H_0(J_\alpha^0)$ des ungestörten Systems auftritt, und daher die Frequenz $\nu_\varrho^0 = \frac{\partial H_0}{\partial J_\varrho^0}$ verschwindet. Wir gebrauchen ferner die Indizes k, l, wenn beide Klassen zusammengefaßt werden sollen.

Das elektrische Moment eines solchen Systems stellt sich in der Form

$$\mathfrak{p}_0 = \sum_{\tau_\alpha} \mathfrak{A}_{\tau_\alpha} e^{2\pi i \Sigma \tau_\alpha w_\alpha^0} \tag{1}$$

dar. Die $\mathfrak{A}_{\tau_\alpha}$ sind komplexe Vektoren, und zwar Funktionen der J_α^0, in denen aber auch noch die J_ϱ^0 und w_ϱ^0 als Parameter auftreten können. Sie unterliegen nur der Bedingung

$$\mathfrak{A}_{-\tau} = \bar{\mathfrak{A}}_\tau,$$

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925.
[2]) M. Born, l. c. S. 390 ff.

wo $\tilde{\mathfrak{A}}_\tau$ den zu $\mathfrak{A}_\tau$ konjugiert komplexen Vektor darstellt. Außerdem wird in den hier zu betrachtenden Fällen auch $\mathfrak{A}_0 = 0$. Als Störungsfeld wirke eine Lichtwelle von der Frequenz ν_0, so daß die elektrische Feldstärke am Orte des Atoms

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}^0 e^{2\pi i \nu_0 t} = \mathfrak{E}^0 e^{2\pi i w_0} \tag{2}$$

wird. Dabei ist $\mathfrak{E}^0$ wieder ein beliebiger komplexer, jedoch konstanter Vektor. Dann wird die Störungsfunktion

$$H_1 = \sum_{\tau_a} D_{\tau_a} e^{2\pi i (w_0 + (w^0 \tau))}, \qquad w^0 \tau = \sum_{\tau_a} \tau_a w_a^0. \tag{3}$$
$$D_{\tau_a} = (\mathfrak{A}_{\tau_a} \mathfrak{E}^0),$$

Die Lösung dieses Problems läßt sich nun nach Born sofort hinschreiben. Die Störungsenergie erster Ordnung verschwindet, und man bekommt daher als Hamiltonsche Funktion für die säkularen Störungen die Störungsenergie zweiter Ordnung

$$W_2(J_a^0, J_\varrho^0, w_\varrho^0) = \sum_\varrho \overline{\frac{\partial H_1}{\partial J_\varrho} \frac{\partial S_1}{\partial w_\varrho^0}} - \sum_{\nu\tau > 0} \sum_a \tau_a \frac{\partial}{\partial J_a} \left\{ \frac{|D_\tau|^2}{(\nu\tau)} \right\} = \text{const.} \tag{4}$$

$$S_1 = -\frac{1}{2\pi i} \sum_\tau \frac{D_\tau}{(\nu\tau)} e^{2\pi i (w_0 + w^0 \tau)} + S_1^*(J_a, J_\varrho, w_\varrho^0). \tag{5}$$

Dabei bedeutet der Querstrich stets den Mittelwert über die w_a^0, und S_1^* bestimmt sich aus der Forderung

$$\overline{S}_1 = 0. \tag{6}$$

Damit ist das formale Handwerkszeug bereitgestellt, und wir haben nunmehr unsere Voraussetzungen über das Atomsystem und das Lichtfeld zu formulieren. Wenn ein Atom äußeren Kräften nicht unterworfen ist, so steht nach den Flächensätzen die Achse seines Impulsmomentes fest. Wir führen nun ein atomfestes kartesisches Koordinatensystem ξ, η, ζ ein, dessen ζ-Achse mit der Hauptimpulsachse zusammenfallen soll. Wenn nun äußere Störungen wirken, so wird sich auch das Impulsmoment ändern, also Störungen unterworfen sein, und es werde dann immer das ξ, η, ζ-System mitgeführt, derart, daß stets die ζ-Achse mit der instantanen Impulsachse zusammenfällt.

In dem ξ, η, ζ-System stellt sich die Bewegung des ungestörten Atoms in besonders einfacher Weise dar. Da die ζ-Achse notwendigerweise eine Symmetrieachse sein muß, so ist der Winkel, der die Lage des Systems zu dieser Achse festlegt, er heiße $2\pi w_2$, zyklisch und zu

dem Gesamtimpuls kanonisch konjugiert. Man erhält dann als Fourierdarstellung des elektrischen Moments des Atoms[1])

$$\begin{aligned} \mathfrak{p}_\xi + i\,\mathfrak{p}_\eta &= e^{2\pi i w_2^0} \sum_{\tau_3 \dots \tau_f} B_\tau\, e^{2\pi i w^0 \tau}, \\ \mathfrak{p}_\zeta &= \sum_{\tau_3 \dots \tau_f} C_\tau\, e^{2\pi i w^0 \tau}, \qquad \tau = \tau_3 \cdots \tau_f \end{aligned} \tag{7}$$

oder, anders geschrieben,

$$\begin{aligned} \mathfrak{p}_\xi &= \cos 2\pi w_2^0 \sum_\tau B_\tau\, e^{2\pi i w^0 \tau}, \\ \mathfrak{p}_\eta &= \sin 2\pi w_2^0 \sum_\tau B_\tau\, e^{2\pi i w^0 \tau}, \qquad \tau = \tau_3 \cdots \tau_f. \\ \mathfrak{p}_\zeta &= \sum_\tau C_\tau\, e^{2\pi i w^0 \tau}. \end{aligned} \tag{8}$$

Unter dem Einfluß von Störungen wird sich nun das ξ, η, ζ-System bewegen, und wir müssen daher zu einem raumfesten System x, y, z übergehen. Dies geschieht in bekannter Weise durch Eulersche Winkel:

$$\vartheta = \text{Polarwinkel}, \quad \varphi = \text{Azimut}, \quad \psi = \text{Knotenlänge},$$

durch die sich die Richtungskosinus zwischen den beiden Koordinatensystemen wie folgt ausdrücken:

	x	y	z
ξ	$\cos\varphi\cos\psi - \sin\varphi\sin\psi\cos\vartheta$	$\cos\varphi\sin\psi + \cos\psi\sin\varphi\cos\vartheta$	$\sin\varphi\sin\vartheta$
η	$-\sin\varphi\cos\psi - \cos\varphi\sin\psi\cos\vartheta$	$-\sin\varphi\sin\psi + \cos\varphi\cos\psi\cos\vartheta$	$\cos\varphi\sin\vartheta$
ζ	$\sin\psi\sin\vartheta$	$-\cos\psi\sin\vartheta$	$\cos\vartheta$

(9)

Diese Ausdrücke haben wir nun, um sie in der Störungsrechnung verwenden zu können, vermittelst Winkelvariablen des ungestörten Systems auszudrücken. Zunächst ist

$$\cos\vartheta = \frac{\text{Impulsmoment um } z\text{-Achse}}{\text{Gesamtimpulsmoment}} = \frac{J_1^0}{J_2^0}, \tag{10}$$

wo wir das Impulsmoment um die z-Achse J_1^0 als neue, entartete Wirkungsvariable, die in H_0 nicht auftritt, aufzufassen haben. Zu J_1^0 ist

[1]) Siehe z. B. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien (Braunschweig 1924), 4. Aufl., S. 813.

kanonisch konjugiert der Winkel, der die Lage des Systems zur z-Achse angibt, also die Knotenlänge ψ. Wir schreiben demnach

$$\psi = 2\pi w_1^0. \tag{11}$$

Endlich setzen wir noch

$$\varphi = 2\pi\delta. \tag{12}$$

Dann erhalten wir aus (8) unter Benutzung von (9), (10), (11), (12) als Darstellung des elektrischen Moments des ungestörten Atoms

$$\begin{aligned}
\mathfrak{p}_x &= \mathfrak{p}_\xi \cos(\xi x) + \mathfrak{p}\,\eta\cos(\eta x) + \mathfrak{p}_S\cos(\zeta x)\\
&= \sum_\tau e^{2\pi i(w^0\tau)}\Big\{B_\tau\Big[\sin 2\pi w_1^0 \sin 2\pi(w_2^0+\delta)\\
&\qquad - \cos 2\pi w_1^0\cos 2\pi(w_2^0+\delta)\frac{J_1^0}{J_2^0}\Big] + C_\tau\cos 2\pi w_1^0\sqrt{1-\frac{J_1^{0\,2}}{J_2^{0\,2}}}\Big\}\\
\mathfrak{p}_y &= \sum_\tau e^{2\pi i(w^0\tau)}\Big\{B_\tau\Big[-\cos 2\pi w_1^0\sin 2\pi(w_2^0+\delta)\\
&\qquad - \sin 2\pi w_1^0\cos 2\pi(w_2^0+\delta)\frac{J_1^0}{J_2^0}\Big] + C_\tau\sin 2\pi w_1\sqrt{1-\frac{J_1^{0\,2}}{J_2^{0\,2}}}\Big\}\\
\mathfrak{p}_z &= \sum_\tau e^{2\pi i(w^0\tau)}\Big\{B_\tau\sin 2\pi(w_2^0+\delta)\sqrt{1-\frac{J_1^{0\,2}}{J_2^{0\,2}}} + C_\tau\frac{J_1^0}{J_2^0}\Big\},\\
&\qquad (\tau = \tau_3\ldots\tau_f).
\end{aligned} \tag{13}$$

Man sieht, daß, wie eigentlich selbstverständlich, δ nur in der Verbindung $w_2+\delta$ auftritt, und daher, da in $w_2 = \nu_2 t + \delta_2$ bereits eine Konstante enthalten ist, mit dieser zusammengezogen und damit in Formel (13) einfach unterdrückt werden kann. Dann stehen in (13) nunmehr kanonisch konjugierte Winkel- und Wirkungsvariable, von denen allerdings ein Paar, nämlich w_1^0 und J_1^0, entartet ist.

Als Störfeld nehmen wir gleich den allgemeinen Fall einer elliptisch polarisierten Welle, weil hier die Schwierigkeiten einer Theorie der Polarisation am deutlichsten werden. Das linear und zirkular-polarisierte Licht ergibt sich dann leicht durch Spezialisation. Das Lichtfeld am Orte des Atoms (es werde, wie in solchen Fällen stets üblich, angenommen, daß die Dimensionen des Atoms klein seien gegenüber der Wellenlänge) sei in einem Koordinatensystem x', y', z' dargestellt durch

$$\begin{aligned}
\mathfrak{E}_{x'} &= E\sin 2\pi w_0\\
\mathfrak{E}_{y'} &= F\cos 2\pi w_0 \qquad E \leqq F.\\
\mathfrak{E}_{z'} &= 0\\
w_0 &= \nu_0 t + \delta_0
\end{aligned}$$

Die Fortpflanzungsrichtung ist also die z'-Richtung. Wir legen nun unser x, y, z-Koordinatensystem, in dem wir die Lage des Atoms beschreiben, so, daß die y-Achse mit der y'-Achse, also der kleinen Achse der Ellipse der Lichtschwingung zusammenfällt, und andererseits die x- und y-Komponente der Lichtschwingung eine zirkulare Welle bilden. Wir erreichen dies durch eine Drehung um den Winkel ε um die y'-Achse, denn es wird dann

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E}_x &= \mathfrak{E}_{x'} \sin\varepsilon = E \sin 2\pi w_0 \sin\varepsilon = F \sin 2\pi w_0, \\ \mathfrak{E}_y &= \mathfrak{E}_{y'} = F \cos 2\pi w_0, \\ \mathfrak{E}_z &= \mathfrak{E}_{x'} \cos\varepsilon = E \sin 2\pi w_0 \cos\varepsilon = F \cdot \gamma \sin 2\pi w_0 \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

mit

$$\sin\varepsilon = \frac{F}{E} \qquad \text{und} \qquad \gamma = \sqrt{\frac{E^2}{F^2} - 1}$$

Die Störungsenergie wird gleich dem skalaren Produkt von elektrischem Moment und Feldstärke

$$H_1 = (\mathfrak{E} \cdot \mathfrak{p}) = \mathfrak{E}_x \mathfrak{p}_x + \mathfrak{E}_y \mathfrak{p}_y + \mathfrak{E}_z \mathfrak{p}_z.$$

Also nach (13) und (14)

$$\begin{aligned} H_1 = F \sum_\tau e^{2\pi i w^0 \tau} \Big\{ B_\tau \Big[&- \cos 2\pi (w_0^0 + w_1^0) \sin 2\pi w_2^0 \\ &- \frac{J_1^0}{J_2^0} \sin 2\pi (w_0^0 + w_1^0) \cos 2\pi w_2^0 + \gamma \sin 2\pi w_0^0 \sin 2\pi w_2^0 \sqrt{1 - \frac{J_1^{0\,2}}{J_2^{0\,2}}} \Big] \\ + C_\tau \Big[&\sin 2\pi (w_0^0 + w_1^0) \sqrt{1 - \frac{J_1^{0\,2}}{J_2^{0\,2}}} + \gamma \sin 2\pi w_0 \frac{J_1^0}{J_2^0} \Big] \Big\} \end{aligned}$$

$$\tau = \tau_3 \dots \tau_f. \quad (15)$$

Entartet ist hier nur die Variable w_2^0. Die Differentialgleichung für die säkularen Störungen wird demnach nur von einem Freiheitsgrad. Das Störungsproblem ist also prinzipiell immer lösbar. Um es bequemer behandeln zu können, schreiben wir H_1 in der Form einer Summe über alle nicht-entarteten Variabeln

$$H_1 = F \sum_{\tau_0, \tau_2, \tau_3 \dots \tau_f} D_\tau e^{2\pi i w^0 \tau}, \quad (16)$$

wobei wir erhalten, wir lassen den Index 0 bei den Winkelvariabeln jetzt fort,

$$
\begin{aligned}
D_{1,0,\tau} &= \frac{i}{2}\cdot C_\tau\left(\sqrt{1-\frac{J_1^2}{J_2^2}}\,e^{2\pi i w_1}+\gamma\frac{J_1}{J_2}\right)\\
D_{-1,0,\tau} &= -\frac{i}{2}C_\tau\left(\sqrt{1-\frac{J_1^2}{J_2^2}}\,e^{-2\pi i w_1}+\gamma\frac{J_1}{J_2}\right)\\
D_{1,1,\tau} &= \frac{B_\tau}{4}\left[i\,e^{2\pi i w_1}\left(1+\frac{J_1}{J_2}\right)+\gamma\sqrt{1-\frac{J_1^2}{J_2^2}}\right]\\
D_{-1,-1,\tau} &= \frac{B_\tau}{4}\left[-i\,e^{-2\pi i w_1}\left(1+\frac{J_1}{J_2}\right)+\gamma\sqrt{1-\frac{J_1^2}{J_2^2}}\right] \qquad \tau=\tau_1\dots\tau_f. \quad (17)\\
D_{1,-1,\tau} &= \frac{B_\tau}{4}\left[-i\,e^{2\pi i w_1}\left(1-\frac{J_1}{J_2}\right)-\gamma\sqrt{1-\frac{J_1^2}{J_2^2}}\right]\\
D_{-1,+1,\tau} &= \frac{B_\tau}{4}\left[i\,e^{-2\pi i w_1}\left(1-\frac{J_1}{J_2}\right)-\gamma\sqrt{1-\frac{J_1^2}{J_2^2}}\right]\\
D_{\tau_1,\tau_2,\tau} &= \bar{D}_{-\tau,-\tau_2,-\tau}
\end{aligned}
$$

Nach (5) bestimmt sich S_1 zu

$$S_1 = -\frac{F}{2\pi i}\sum\frac{D_\tau}{\nu\tau}e^{2\pi i(w_\tau^0)} \qquad \tau=\tau_0,\tau_2\dots\tau_f \qquad (18)$$

S_1^0 wird immer gleich Null, da in (18) gar kein von den w_α freies Glied auftritt, und aus (4), (17) und (18) erhalten wir endlich als Bestimmungsgleichung für die zirkularen Störungen die Gleichung (19).

Diese Gleichung im allgemeinen Falle weiter zu behandeln, erscheint fast aussichtslos, obwohl es prinzipiell möglich ist. Dagegen ergibt sich in den folgenden beiden Spezialfällen ein überraschend einfaches und anschauliches Resultat:

1. Linear polarisiertes Licht. Wir wählen die z-Richtung als Polarisationsrichtung und haben dann nach (14) $F=0$, dagegen $F\cdot\gamma = G$ endlich zu nehmen. Dann bleiben in (19) nur die Terme mit γ^2, und es wird also

$$
\left.\begin{aligned}
W_2 = G^2\sum_\tau\sum_\alpha\tau_\alpha\frac{\partial}{\partial J_\alpha}\Bigg[&\frac{C_\tau C_{-\tau}\cdot\nu\tau}{4(\nu\tau^2-\nu^2)}\,\frac{J_1^2}{J_2^2}\\
-\frac{B_\tau B_{-\tau}}{16}\left(1-\frac{J_1^2}{J_2^2}\right)&\left(\frac{\nu\tau+\nu_2}{(\nu\tau+\nu_2)^2-\nu_0^2}+\frac{\nu\tau-\nu_2}{(\nu\tau-\nu_2)^2-\nu_0^2}\right)\Bigg]\\
&\tau=\tau_2\dots\tau_f
\end{aligned}\right\} \qquad (20)
$$

Dabei ist $\tau_2 = 0$ bzw. ± 1 zu nehmen, je nachdem ν_2 in dem bestrahlenden Term gar nicht oder mit positivem bzw. negativem Vorzeichen auftritt.

$$
\begin{aligned}
W_2 = F^2 \sum_\tau \Bigg\{ & \frac{C_\tau C_{-\tau}}{4} \Bigg(\frac{-\frac{J_1}{J_2^2} + \gamma \frac{J_1}{J_2^2}\sqrt{J_2^2 - J_1^2}\, e^{-2\pi i w_1}}{v\tau + v^0} \\
& + \frac{\frac{J_1}{J_2^2} - \gamma \frac{J_1}{J_2^2}\sqrt{J_2^2 - J_1^2}\, e^{2\pi i w_1}}{v\tau - v^0} \Bigg) \\
& - \frac{B_\tau B_{-\tau}}{16} \Bigg(\frac{\frac{1}{J_2}\left(1 + \frac{J_1}{J_2}\right) + i\gamma \frac{J_1}{J_2^2} \sqrt{\frac{1 + \frac{J_1}{J_2}}{1 - \frac{J_1}{J_2}}}\, e^{2\pi i w_1}}{v\tau - v_2 + v_0} \\
& + \frac{\frac{1}{J_2}\left(1 - \frac{J_1}{J_2}\right) + i\gamma \frac{J_1}{J_2^2} \sqrt{\frac{1 + \frac{J_1}{J_2}}{1 - \frac{J_1}{J_2}}}\, e^{-2\pi i w_1}}{v\tau + v_2 - v_0} \\
& + \frac{\frac{1}{J_2}\left(1 + \frac{J_1}{J_2}\right) - i\gamma \frac{J_1}{J_2^2} \sqrt{\frac{1 + \frac{J_1}{J_2}}{1 - \frac{J_1}{J_2}}}\, e^{2\pi i w_1}}{v\tau - v_2 + v_0} \\
& + \frac{\frac{1}{J_2}\left(1 - \frac{J_1}{J_2}\right) - i\gamma \frac{J_1}{J_2^2} \sqrt{\frac{1 + \frac{J_1}{J_2}}{1 - \frac{J_1}{J_2}}}\, e^{-2\pi i w_1}}{v\tau - v_2 - v_1} \Bigg) \\
& + \sum_\alpha \tau_\alpha \frac{\partial}{\partial J_\alpha} \Bigg[\frac{C_\tau C_{-\tau}}{4} \cdot \frac{v\tau}{v\tau^2 - v^2} \Big(\Big(1 - \frac{J_1^2}{J_2^2}\Big) \\
& + \gamma \frac{J_1}{J_2} \sqrt{1 - \frac{J_1^2}{J_2^2}} (e^{2\pi i w_1} + e^{-2\pi i w_1}) + \gamma^2 \frac{J_1^2}{J_2^2} \Big) \\
& - \frac{B_\tau B_{-\tau} \cdot (v\tau + v_2)}{16\,[(v\tau + v_2)^2 - v_0^2]} \Big(\Big(1 + \frac{J_1}{J_2}\Big)^2 \\
& + i\gamma \sqrt{1 - \frac{J_1^2}{J_2^2}} \Big(1 + \frac{J_1}{J_2}\Big) (e^{2\pi i w_1} - e^{-2\pi i w_1}) + \gamma^2 \Big(1 - \frac{J_1^2}{J_2^2}\Big) \Big) \\
& - \frac{B_\tau B_{-\tau} (v\tau - v_2)}{16\,[(v\tau - v_2)^2 - v_0^2]} \Big(\Big(1 - \frac{J_1}{J_2}\Big)^2 \\
& + i\gamma \sqrt{1 - \frac{J_1^2}{J_2^2}} \Big(1 - \frac{J_1}{J_2}\Big) (e^{2\pi i w_1} - e^{-2\pi i w_1}) + \gamma^2 \Big(1 - \frac{J_1^2}{J_2^2}\Big) \Big) \Bigg] \Bigg\} \\
& \tau_2 = \tau_3 \dots \tau_f.
\end{aligned} \tag{19}
$$

Hier kommt w_1 gar nicht mehr vor und das bedeutet, daß w_1 bereits die richtige Winkelvariable auch für das gestörte System ist. Die ganze Säkularbewegung besteht also einfach in einer gleichmäßigen Präzession um die z-Achse mit der Geschwindigkeit

$$\frac{dw_1}{dt} = \frac{\partial W_2}{\partial J_1} = \nu_1. \tag{21}$$

2. Zirkular polarisiertes Licht ergibt sich, wenn wir in unseren Formeln $\gamma = 0$ setzen. Dann wird

$$\left.\begin{aligned} W_2 = F^2 \sum_\tau \Bigg\{ & \frac{C_\tau C_{-\tau}}{4} \cdot \frac{J_1}{J_2^2} \cdot \frac{\nu_0}{\nu\tau^2 - \nu_0^2} \\ & - \frac{B_\tau B_{-\tau}}{16}\Bigg[\frac{J_1}{J_2}(\nu\tau)\left(\frac{1}{(\nu\tau)^2 - (\nu_2 + \nu_0)^2} - \frac{1}{(\nu\tau)^2 - (\nu_2 - \nu_0)^2}\right) \\ & + \frac{1}{J_2}\left(\frac{\nu\tau + \nu_0}{(\nu\tau + \nu_2)^2 - \nu^2} + \frac{\nu\tau - \nu_0}{(\nu\tau - \nu_2)^2 - \nu_2}\right)\Bigg] \\ & + \sum_\alpha \tau_\alpha \frac{\partial}{\partial J_\alpha}\Bigg[\frac{C_\tau C_{-\tau}(\nu\tau)}{4(\nu\tau^2 - \nu^2)}\left(1 + \frac{J_1^2}{J_2^2}\right) \\ & - \frac{B_\tau B_{-\tau}}{16}\left(\frac{\left(1 + \frac{J_1}{J_2}\right)^2(\nu\tau + \nu_2)}{(\nu\tau + \nu_2^2)^2 - \nu_0^2} + \frac{\left(1 - \frac{J_1}{J_2}\right)^2(\nu\tau - \nu_1)}{(\nu\tau - \nu_2)^2 - \nu_0^2}\right)\Bigg]\Bigg\} \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Auch hier tritt w_1 nicht mehr auf und ist somit die richtige Winkelvariable, und wir erhalten wieder eine einfache Präzession um die z-Achse.

Daß man in diesen beiden Fällen so einfache Bewegungsformen erhält, ist aus Symmetriegründen eigentlich von vornherein zu erwarten. Bemerkenswert ist aber besonders, daß, obwohl zirkulares und lineares Licht für sich einfache Präzessionen geben, bei elliptischem Licht eine viel kompliziertere Störung eintritt, die von dem Auftreten in γ linearer Glieder in (19) herrührt, trotzdem bei geeigneter Koordinatenwahl wie hier der zirkulare und lineare Anteil für sich allein beide eine Präzession um die gleiche Achse ergeben.

In den beiden einfachen Spezialfällen lassen sich nun alle weiteren Fragen ohne Schwierigkeiten erledigen. Die Darstellung des elektrischen Momentes erhalten wir z. B., indem wir in (13)

$$w_1 = \nu_1 t$$

und

$$w_\alpha^0 = w_\alpha - \lambda \frac{\partial S_1(w_\alpha J_\alpha)}{\partial J_\alpha}, \quad J_\alpha^0 = J_\alpha + \frac{\partial S_1(w_\alpha J_\alpha)}{\partial w_\alpha}$$

einführen.

Bis jetzt haben wir reine Mechanik getrieben, und es ist nun zu untersuchen, inwieweit sich diese Resultate für eine Theorie der Polarisation der Streustrahlung verwerten lassen.

Zunächst ist, und das erscheint als eine sehr tiefgehende prinzipielle Schwierigkeit, die klassische Mechanik für solche Fragen wie die vorliegende gewiß nicht mehr richtig. Dennoch muß natürlich stets ein korrespondenzmäßiger Zusammenhang mit der wahren Quantenmechanik bestehen. Wäre dieser schon vollständig bekannt, so ließen sich auch unsere Formeln sofort in die Quantensprache übersetzen, und das Problem der Polarisation der Streustrahlung wäre für lineares und elliptisches Licht vollständig gelöst. Nun sind in den zu Anfang zitierten Arbeiten bereits einige sehr bemerkenswerte Ansätze zu einem solchen Übersetzungsschema vorhanden. Sie besagen in der Hauptsache, daß überall, wo eine klassisch berechnete Größe von der Form

$$\sum \tau_a \frac{\partial}{\partial J_a} \varphi(J_a)$$

auftritt, zur Erlangung der entsprechenden Quantenformeln der Differentialquotient durch den Differenzenquotient

$$\frac{1}{h}[\varphi(n_a + \tau_a) - \varphi(n)]$$

zu ersetzen ist, wo n_a die J_a entsprechende Quantenzahl, also

$$J_a = n_a h$$

ist. Diese Vorschrift reicht hier noch nicht ganz aus, da sie z. B. noch nichts darüber aussagt, was mit der ersten Hälfte von (22) zu geschehen hat. Außerdem lassen sich auch andere Einwände gegen ein zu schematisches Vorgehen in dieser Weise erheben.

An dieser Stelle sei dafür eine etwas anschaulichere Behandlungsweise versucht, indem wir an Stelle einer exakten Darstellung des elektrischen Moments des gestörten Atoms die säkularen Störungen heranziehen.

Diese Säkularbewegungen bestehen, wie oben gezeigt, einfach in einer gleichmäßigen Präzession des Atoms. Hierdurch tritt eine neue Periode in seiner Bewegung auf, und nach den gewöhnlichen Prinzipien der Quantentheorie muß man wohl annehmen, daß diese neue Periode jetzt ebenfalls zu quanteln ist. Die neu hier auftretende Quantenbedingung $J_1 = n h$ bedeutet nach (10), daß das Impulsmoment um eine feste Achse ebenfalls ganzzahlig festgelegt sein muß. D. h. wir bekommen eine Richtungsquantelung, die formal genau so ist, wie die entsprechende in einem Magnetfeld.

Man wird bei dem neuartigen Charakter dieser Quantelung wohl nicht unbedingt ihre Realität behaupten können, wohl aber mit Sicherheit den Schluß ziehen dürfen, daß mit ihrer Hilfe gewonnene Ergebnisse nicht mit den beobachteten Erscheinungen im Widerspruch stehen können, da sonst der korrespondenzmäßige Anschluß der Quantengesetze an die Bewegung der Elektronen nicht gewahrt bleibt. Am besten wird man vielleicht das Resultat dieser Erwägungen folgendermaßen aussprechen: Die Polarisationsverhältnisse der Streustrahlung freier Atome sind so, als wenn ein äußeres Kraftfeld angelegt wäre, das dieselben Säkularbewegungen hervorruft, wie sie klassisch das erregende Lichtfeld verursachen würde. Damit sind wir genau zu dem Resultat von Heisenberg gekommen, das in der Einleitung skizziert wurde, und zwar ganz zwangsläufig. Das Feld, das Heisenberg zur Aufhebung der Entartungsschwierigkeit benutzt, ist nämlich gerade ein Magnetfeld, in dem die hier erörterte Richtungsquantelung statt hat. Wie Heisenberg l. c. gezeigt hat, erreicht man damit tatsächlich beim Quecksilber eine befriedigende Übereinstimmung mit der Erfahrung, während sie beim Natrium allerdings weniger gut ist, was wohl auf experimentelle Schwierigkeiten zurückzuführen ist.

Die hier gegebene Betrachtung bedeutet aber noch eine wesentliche Erweiterung der Heisenbergschen Resultate, die ihrer Herleitung nach offenbar nur für so schwache Lichtfelder gültig sein können, daß sie den Charakter der Atombewegung nicht wesentlich beeinflussen, während hier gezeigt wurde, daß sie gerade für starke Felder noch Gültigkeit behalten. Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch vorhanden. Da hier eine neue Frequenz ν_1 in der Bewegung hinzukommt, muß auch das Energieniveau um den Betrag $\nu_1 J_1$ verschoben sein, und damit die Frequenz der Streustrahlung um den Betrag $\delta\nu = \frac{\nu_1 J_1 - \nu_1' J_1'}{h}$, wo der Strich die Werte von ν_1 und J_1 im Endzustand nach Ausstrahlung des Streuquants kennzeichnet. Wenn verschiedene Einstellungen möglich sind, erhalten wir also auch eine Aufspaltung, deren Betrag natürlich sehr klein sein wird.

Hierzu ist noch eine sehr wichtige Bemerkung zu machen. Nach den Vorstellungen von Bohr kann nur dann eine scharfe Quantelung unter Einwirkung einer Störungskraft statt haben, wenn diese Kraft längere Zeit als die Dauer sämtlicher Atomperioden wirkt. Wir werden also das Zutreffen unserer Theorie nur erwarten können, wenn die Periodendauer $\frac{1}{\nu_1}$ kleiner ist als die Verweilzeiten der entsprechenden

Atomzustände und die Zwischenzeiten von äußeren Störungen wie Zusammenstößen. Die Größe von ν_1 läßt sich nun nicht ohne weiteres abschätzen, da sie einerseits von der Intensität der einfallenden Strahlung und andererseits von deren Wellenlänge abhängt. Im allgemeinen wird sie sicher sehr klein sein, die Periodendauer der entsprechenden Präzession also recht groß. Nur in der Nähe von Resonanzstellen, wenn sich die Wellenlänge des erregenden Lichtes der einer Eigenschwingung nähert, kann ν_1 beträchtlich, ja sogar sehr groß werden, da, wie aus (22) und (24) ersichtlich, stets der Faktor $\frac{1}{(\nu\tau)^2 - \nu_0^2}$ auftritt, wo $(\nu\tau)$ die Eigenfrequenz und ν_0 die anregende Frequenz ist. Es wird also stets in der Nähe der Resonanzlinien ein Gebiet geben, für das die obige Voraussetzung erfüllt ist. Der Übergang zur Resonanz selbst läßt sich natürlich nicht genau beschreiben, doch wird auch hier der von Kramers und Heisenberg l. c. aufgestellte Grundsatz Gültigkeit behalten, daß die erzwungene Strahlung immer die Eigenschaften der spontanen Strahlung der entsprechenden angeregten Zustände nachahmt.

Die hier versuchte Theorie ist naturgemäß noch recht lückenhaft. Es scheint z. B. nicht gut möglich zu sein, sie in einfacher Weise auf elliptisch polarisiertes Licht zu übertragen.

Andererseits ist auch die korrespondenzmäßige Übersetzung der klassischen Formeln in Quantenformeln in Fällen wie hier noch nicht völlig geklärt. Es ist zu erwarten, daß nach der Lösung dieses Problems sich auch die Polarisationsverhältnisse der Streu- und Fluoreszenzstrahlung restlos behandeln lassen.

Zur Gittertheorie der Kristalle des Titanoxyds, Rutil und Anatas[1]).

Von **Otto Friedr. Bollnow** in Göttingen.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juli 1925.)

Die beiden tetragonalen Kristallformen des Titanoxyds, Rutil und Anatas, werden in erster Näherung als Koordinationsgitter aufgefaßt. Dann läßt sich ihr Achsenverhältnis durch die Forderung bestimmen, daß die Gitterenergie zum Minimum wird. Man versteht nicht nur die beobachteten Werte der Achsenverhältnisse, sondern auch das Vorkommen beider Kristallformen nebeneinander, denn ihre Gitterenergien werden fast gleich.

Einleitung. Bisher hat man sich in der elektrostatischen Gittertheorie vorwiegend mit regulären, parameterfreien Gittern beschäftigt, mit solchen Gittern, in denen die Lage aller einzelnen Ionen durch Symmetrieverhältnisse bestimmt ist, wenn man nur eine einzige Länge, die sogenannte Gitterkonstante, kennt. Es erscheint aber wichtig, die Gittertheorie auch auf solche Kristallformen anzuwenden, die noch „Parameter" enthalten, Größen, die, wie etwa das Achsenverhältnis eines tetragonalen Kristalls, durch Symmetrieeigenschaften noch nicht festgelegt sind. Denn hier ergibt sich die Aufgabe, die Werte dieser Parameter theoretisch zu bestimmen. Man wird versuchen, sie durch die Forderung festzulegen, daß die Energie einer Zelle zum Minimum wird.

Den ersten Schritt in dieser Richtung taten W. L. Bragg und S. Chapman[2]), indem sie auf theoretischem Wege den Rhomboederwinkel des Kalkspats berechneten. Man kann sich den Kalkspat bekanntlich aus dem Steinsalztyp entstanden denken, indem man die CO_3-Ionen nicht mehr als kugelsymmetrisch annimmt, sondern ihre räumliche Ausdehnung berücksichtigt. Die drei O-Atome umgeben das C-Atom in Form eines gleichseitigen Dreiecks. dessen Ebene auf der einen Würfeldiagonale senkrecht steht. Das bewirkt eine Schrumpfung in Richtung dieser Würfeldiagonale; das ursprüngliche rechtwinklige Achsensystem wird zu einem rhomboedrischen auseinandergedrückt. Dessen Achsenwinkel ist nicht mehr durch Symmetriebedingungen festgelegt. Er ist der von Bragg und Chapman berechnete Parameter. Sie nahmen dabei das CO_3-Ion als starr an und hielten auch die Abstände von einem O-

[1]) Göttinger Dissertation. Vorläufige Mitteilungen: M. Born und O. F. Bollnow, Zur Gittertheorie des Rutils, Naturwissenschaften **13**, 559, 1925 und Zur Gittertheorie des Anatas, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1925.

[2]) W. L. Bragg und S. Chapman, Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 369, 1924.

zu einem Ca-Atom unveränderlich. Indem sie für die Größe des CO_3-Ions einen mit den Röntgenmessungen verträglichen Wert einsetzten, erhielten sie eine gute Übereinstimmung mit der Beobachtung.

Der von ihnen eingeschlagene Weg hat den Nachteil, daß dabei das Verhältnis der Größe des CO_3-Ions zu seiner Entfernung vom benachbarten Ca-Ion unbestimmt bleibt. Dieser Schwierigkeit kann man aus dem Wege gehen, wenn man Koordinationsgitter betrachtet, die wesentlich nur von einem Parameter, etwa einem Achsenverhältnis der Zelle abhängen.

Unter einem Koordinationsgitter versteht man bekanntlich ein Ionengitter aus nur zwei Atomarten, in denen immer ein Atom der einen Art von einer bestimmten Anzahl Atomen der anderen Art in gleichem Abstand umgeben ist. Während bei den regulären Kristallen Koordinationsgitter sehr häufig sind, scheinen sie bei nicht regulären Kristallen in Strenge nicht vorzukommen. Aber in erster Näherung kann man die beiden tetragonalen Kristallisationsformen des Titanoxyds, den Rutil und Anatas, so auffassen. Von ihnen ist der Anatastyp bisher nur in diesem einen Beispiel bekannt, im Rutiltyp kristallisieren noch eine Reihe anderer Stoffe, nämlich die Oxyde von Blei, Zinn, Mangan und Germanium, sowie das Magnesiumfluorid.

§ 1. Die Methode. Man wird zur Bestimmung der Parameter so vorgehen müssen, daß man jedem Ion die zugehörige elektrische Ladung zuordnet und die gesamte Energie der Zelle in ihrer Abhängigkeit von den Änderungen der Parameter untersucht. Die in der Natur vorkommenden Parameterwerte werden einem Minimum der Energie, d. h. einer Gleichgewichtslage des elektrischen Ladungssystems entsprechen.

Dabei muß man bekanntlich zwischen zwei Ionen außer der Coulombschen Kraft eine mit einer höheren Potenz der Entfernung abnehmende Abstoßungskraft einführen, die von den Wirkungen der Elektronenhüllen aufeinander herrührt. Sie verhindert, daß verschieden geladene Ionen ineinanderstürzen, und hält sie in einer bestimmten Entfernung voneinander in einer Gleichgewichtslage. Bei Koordinationsgittern kann man diese abstoßenden Kräfte eliminieren, wenn man annimmt, daß die Entfernung zweier benachbarter Ionen bei allen betrachteten Änderungen der Parameter ungeändert bleibt. Das bedeutet, daß die Abstoßungskräfte nur zwischen Nachbarionen merklich in Betracht kommen. Man führt für sie nur einen von der Wahl des Parameters unabhängigen Mittelwert ein und vernachlässigt die Verschiedenheit,

die durch die Änderung der Lage nicht benachbarter Ionen hineinkommt[1]). Anschaulich kann man diese Annahme so deuten, daß man die Atome als sich berührende starre Kugeln auffaßt, zwischen deren Mittelpunkten nur noch die Coulombschen Kräfte wirksam sind.

§ 2. Das Gitter des Rutils. Im Rutil bilden die Titanatome ein raumzentriertes tetragonales Gitter; die Sauerstoffatome liegen zu beiden Seiten in Richtung der Diagonale der Grundfläche verschoben, und zwar so, daß abwechselnd die eine und die andere Diagonale mit den Sauerstoffatomen besetzt ist[2])(vgl. Fig. 1). Die Titanatome haben eine vierfach positive, die Sauerstoffatome eine doppelt negative Ladung ε. — Am deutlichsten wird das Gitter vielleicht durch die Angabe der Koordinaten der in einer Zelle enthaltenen Atome.

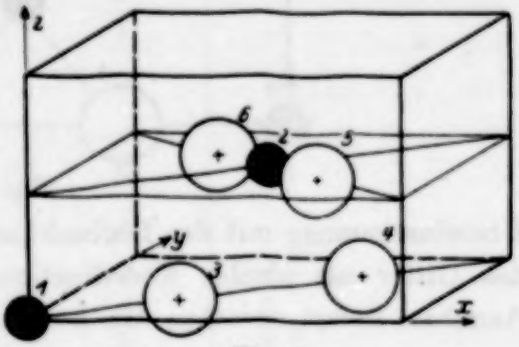


Fig. 1.

Wir nennen die Kante der Grundfläche a, die Höhe der Zelle b und den Abstand eines Ti-Atoms von dem dagegen in der Diagonale verschobenen O-Atom $r = c\sqrt{2}$ und legen die X- und die Y-Achse durch die Kanten der Grundfläche, die Z-Achse senkrecht dazu. Dann haben die Ti-Atome die Koordinaten:

k	x	y	z
1	0	0	0
2	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2}$	$\frac{b}{2}$

die vier zugehörigen O-Atome:

3	c	c	0
4	$a-c$	$a-c$	0
5	$\frac{a}{2}-c$	$\frac{a}{2}+c$	$\frac{b}{2}$
6	$\frac{a}{2}+c$	$\frac{a}{2}-c$	$\frac{b}{2}$

die Atome sind dabei durchgehend von $k = 1$ bis $k = 6$ numeriert.

Das Gitter enthält zwei durch Symmetriebeziehungen nicht bestimmte Parameter, die beiden Verhältnise

$$\beta = \frac{b}{a} \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{c}{a}.$$

[1]) Ganz ähnlich, wie es, allerdings viel weitgehender, Kossel in seiner Deutung der Komplexverbindungen tut.

[2]) Vgl. P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, S. 100, 164, 302.

In dem Rutilgitter kommen nun zwei an sich nicht gleichberechtigte Abstände zwischen einem Ti- und einem O-Atom vor, etwa die beiden Abstände $\overline{1\,3}$ und $\overline{2\,3}$, die man in erster Näherung in hinreichender

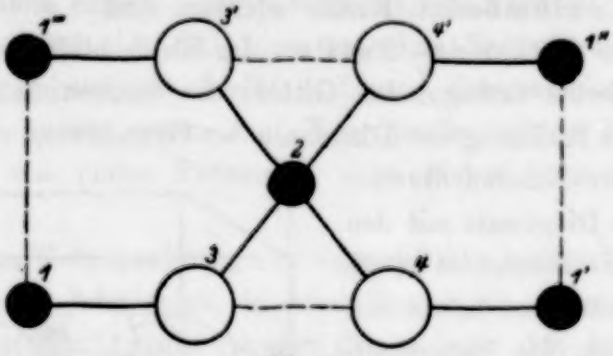


Fig. 2.

Übereinstimmung mit den Beobachtungen als gleich annehmen und somit das Gitter als ideales Koordinationsgitter voraussetzen kann. Diese Annahme liefert zwischen den beiden Parametern die Beziehung

$$\beta^2 = 8\gamma - 2, \tag{1}$$

so daß nur noch einer von ihnen willkürlich angenommen werden kann. Am deutlichsten wird das, wenn man aus der Zelle, die durch die Atome 1, 2 und 3 bestimmte Ebene herauszeichnet (vgl. Fig. 2). Die Ti-Atome 1, 1′, 1″, 1‴ liegen in den Ecken, 2 in der Mitte des Rechtecks, die O-Atome 3, 4, 3′ 4′ auf den Längsseiten um die Entfernung $r = c\sqrt{2}$ von den Ecken entfernt. Ein Strich an der Nummer des Ions bedeutet dabei, daß es sich um ein dem ungestrichenen Ion entsprechendes Ion einer anderen Zelle handelt. Die Koordinationsannahme besagt, daß alle kürzesten Entfernungen $\overline{1\,3}$, $\overline{2\,3}$, ... zweier ungleichartiger Ionen unveränderlich sind. Das Gebilde kann sich nur noch scherenartig durch Änderung der Winkel bewegen.

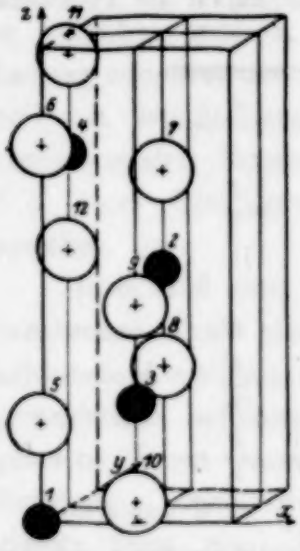


Fig. 3.

§ 3. Das Gitter des Anatas. Beim Anatas wählt man zweckmäßig nicht die von Vegard und Ewald [1]) angegebene Zelle, sondern nimmt die halbe Diagonale der ursprünglichen zur Basis der neuen Grundfläche (vgl. Fig. 3). Am einfachsten gibt man das Gitter durch die Koordinaten der in einer Zelle enthaltenen Atome. Man legt die

[1]) L. Vegard, Phil. Mag. **32**, 505, 1916; P. P. Ewald, l. c.

X- und Y-Achse wieder durch zwei Kanten der Grundfläche, die Z-Achse senkrecht dazu. a sei wieder die Kantenlänge der Grundfläche, b die Höhe der Zelle, r der Abstand eines Ti- von einem O-Atom.

Dann haben die Ti-Atome die Koordinaten:

k	x	y	z
1	0	0	0
2	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2}$	$\frac{b}{2}$
3	$\frac{a}{2}$	0	$\frac{b}{4}$
4	0	$\frac{a}{2}$	$\frac{3b}{4}$

die O-Atome:

5	0	0	r
6	0	0	$b-r$
7	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2}$	$\frac{b}{2}+r$
8	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2}$	$\frac{b}{2}-r$
9	$\frac{a}{2}$	0	$\frac{b}{4}+r$
10	$\frac{a}{2}$	0	$\frac{b}{4}-r$
11	0	$\frac{a}{2}$	$\frac{3b}{4}+r$
12	0	$\frac{a}{2}$	$\frac{3b}{4}-r$

Dabei sind die Atome wieder von $k = 1$ bis $k = 12$ durchnumeriert. Man kann sich das Gitter so vorstellen, daß man aus einem gewöhnlichen Gitter vom Steinsalztyp längs der Z-Achse jedes zweite Metallatom entfernt. Das übrigbleibende Gitter deformiert sich dann gerade zum Anatastyp.

Die Zelle enthält wieder zwei Parameter, die beiden Verhältnisse

$$\beta = \frac{b}{a} \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{c}{b}$$

(die Größen sind etwas anders definiert als beim Rutil, um die spätere Rechnung zu vereinfachen). Die Koordinationsannahme besagt, daß die kürzesten Abstände zwischen einem Ti- und einem O-Ion, etwa die Abstände $\overline{1\,5}$ und $\overline{2\,5}$, gleich sind. Das ergibt zwischen den beiden Parametern die Beziehung

$$\gamma = \frac{1}{8} + \frac{1}{2\beta^2}, \tag{2}$$

so daß auch hier nur noch einer von ihnen willkürlich bleibt.

§ 4. Grenzen. Ehe man daran geht, den Parameter aus dem Minimum des Potentials wirklich zu berechnen, kann man ihn in beiden Gittern zwischen zwei feste Grenzen einschließen, indem man die Struktur ansieht als bestimmt durch das Gegeneinanderwirken der Koordinationskräfte beider Ionenarten. Jedes Ti-Atom ist von sechs O-Atomen umgeben, die sich in Oktaedersymmetrie anzuordnen suchen; jedes O-Atom von 3 Ti-Atomen, die ein gleichseitiges Dreieck zu bilden streben. Beides zugleich ist mit der Gitterstruktur unvereinbar. Läßt man das Gitter durch die Koordinationssymmetrie der O-Atome um ein Ti-Atom allein bestimmt sein, so wird in Fig. 2 der Winkel bei 2 zu einem rechten; das gibt für den Parameter eine untere Grenze

$$\text{Rutil:}\quad \gamma_{\text{Ti}} = \frac{1}{2+\sqrt{2}} = 0{,}293.$$

Berücksichtigt man dagegen nur das Koordinationsstreben der drei Ti-Atome um ein O-Atom, so wird der Winkel $(3\,2\,4) = 60^0$. Daraus folgt die obere Grenze

$$\text{Rutil:}\quad \gamma_0 = \frac{1}{3} = 0{,}333.$$

Entsprechend würden beim Anatas die Ti-Atome im ersten Falle genau ein flächenzentriertes kubisches Gitter bilden; die Z-Koordinate etwa des Punktes 10 wird zu 0, d. h.

$$\text{Anatas:}\quad \gamma_{\text{Ti}} = \frac{1}{4} = 0{,}250,$$

im zweiten Falle wird 10 der Mittelpunkt eines über der Grundkante errichteten gleichseitigen Dreiecks; das ergibt

$$\text{Anatas:}\quad \gamma_0 = \frac{1}{6} = 0{,}167.$$

§ 5. Die allgemeine Rechnung beim Rutil. Den Parameter selbst bestimmt man jetzt durch die Forderung, daß die elektrostatische Energie U der Zelle zum Minimum wird. Dazu muß man U als Funktion des Parameters berechnen. Die Energie der Zelle ist:

$$U = \frac{1}{2}\bar{\psi}\sum_k e_k^2 + \sum_{k<k'} e_k e_{k'}' \psi_{kk'}.$$

Darin bedeutet $\bar{\psi}$ das Selbstpotential eines Gitters mit den Ladungen 1, $\psi_{kk'}$ das Potential eines solchen über dem Punkte k errichteten Gitters

auf den Punkt k', e_k die elektrischen Ladungen der Ionen. Das gibt ausgeschrieben[1]):

$$U = 6(2\varepsilon)^2\,\bar{\psi} + 4(2\varepsilon)^2\,\psi_{1,2} + (2\varepsilon)^2 \sum_{\substack{k<k' \\ k,k'=3\ldots6}} \psi_{kk'} - 2(2\varepsilon)^2 \sum_{\substack{k=1,2 \\ k'=3\ldots6}} \psi_{kk'}.$$

Unter Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften kann man die Abkürzungen:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{a}\cdot A &= \bar{\psi},\\
\frac{1}{a}\cdot B &= \psi_{1,2},\\
\frac{1}{a}\cdot C &= \psi_{3,4} = \psi_{5,6},\\
\frac{1}{a}\cdot D &= \psi_{3,5} = \psi_{3,6} = \psi_{4,5} = \psi_{4,6},\\
\frac{1}{a}\cdot E &= \psi_{1,3} = \psi_{1,4} = \psi_{2,5} = \psi_{2,6},\\
\frac{1}{a}\cdot F &= \psi_{1,5} = \psi_{1,6} = \psi_{2,3} = \psi_{2,4}
\end{aligned}$$

einführen. Dann erhält man für die Energie die Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} U &= \frac{2(2\varepsilon)^2}{c} f_1(\gamma),\\ f_1(\gamma) &= \gamma\,[3A + 2B + C + 2D - 4E - 4F]. \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Darin mußte $\frac{1}{a}$ durch $\frac{r}{c}$ ersetzt werden, weil bei der Änderung des Parameters c konstant bleibt.

Es gilt, die Potentiale $\psi_{kk'}$ als Funktionen des Parameters zu berechnen. Wir benutzen dabei die Ewaldschen Formeln, die mit Hilfe der Transformationsformel der dreifachen Theta-Reihe die nur bedingt konvergenten Reihen auf eine praktisch berechenbare Form zu

[1]) Vgl. den Enzyklopädieartikel von M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, Gleichung (435), S. 729. Die Bezeichnungsweise stimmt mit der dort benutzten überein.

bringen. Sie lauten in der Bezeichnungsweise des zitierten Enzyklopädieartikels:

$$\left.\begin{aligned} \bar{\psi} &= \bar{\psi}^1 + \bar{\psi}^2 \qquad \bar{\psi}^1 = \frac{4\pi}{\Delta} \sum_l{}' \frac{e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2}}{|\mathfrak{q}^l|^2} - \frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}}, \\ &\qquad\qquad \bar{\psi}^2 = \sum_l{}' \frac{G(\varepsilon \mathfrak{r}^l)}{\mathfrak{r}^l} - \frac{\pi}{\Delta \varepsilon^2}, \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

$$\left.\begin{aligned} \psi_{kk'} &= \psi^1_{kk'} + \psi^2_{kk'} \qquad \psi^1_{kk'} = \frac{4\pi}{\Delta} \sum_l{}' \frac{e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2 + i(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r}_{kk'})}}{|\mathfrak{q}^l|^2}, \\ &\qquad\qquad \psi^2_{kk'} = \sum_l \frac{G(\varepsilon|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}_{kk'}|)}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}_{kk'}|} - \frac{\pi}{\Delta \varepsilon^2}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Darin bedeutet:

Δ das Volumen der Zelle,

$\mathfrak{r}^l$ den Vektor, der den Koordinatenanfangspunkt mit dem Anfangspunkt der durch die Zellenindizes $l_1 l_2 l_3$ bestimmten Zelle verbindet, also den Vektor $(l_1 a, l_2 a, l_3 b)$,

$\mathfrak{q}^l$ das 2πfache des entsprechenden Vektors im reziproken Gitter

$$\left(\frac{2\pi l_1}{a}, \quad \frac{2\pi l_2}{a}, \quad \frac{2\pi l_3}{b}\right),$$

$\mathfrak{r}_{kk'}$ den Vektor zwischen den Punkten k und k',

$G(x) = 1 - \Phi(x)$, wobei $\Phi(x)$ die Gaußsche Fehlerfunktion bedeutet,

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx.$$

ε ist eine willkürliche Trennungsstelle, die aus der Summe $\psi^1 + \psi^2$ herausfällt. Indem man für ε zwei verschiedene Werte einsetzt, hat man eine Kontrolle für die Richtigkeit der numerischen Rechnung.

Die Summe ist zu erstrecken über alle (l_1, l_2, l_3); ein Strich am Summenzeichen bedeutet, daß die Indexkombination $l_1 = l_2 = l_3 = 0$ fortzulassen ist.

Setzt man zunächst im Selbstpotential die Werte aus unserem Gitter ein und benutzt zur Abkürzung $\delta = a\varepsilon$, so erhält man:

$$A = A_1 + A_2, \qquad A_1 = \frac{1}{\pi\beta} \sum_l{}' \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}\left(l_1^2 + l_2^2 + \frac{l_3^2}{\beta^2}\right)}}{l_1^2 + l_2^2 + \frac{l_3^2}{\beta^2}} - \frac{2\delta}{\sqrt{\pi}},$$

$$A_2 = \sum_l{}' \frac{G\left(\delta\sqrt{l_1^2 + l_2^2 + \beta^2 l_3^2}\right)}{\sqrt{l_1^2 + l_2^2 + \beta^2 l_3^2}} - \frac{\pi}{\beta\delta^2}.$$

Wir schreiben zur Abkürzung:

$$\left.\begin{aligned} R &= \sqrt{l_1^2 + l_2^2 + \frac{l_3^2}{\beta^2}}, \\ R_a &= \sqrt{l_1^2 + l_2^2 + \beta^2 l_3^2}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Dann wird:

$$A_1 = \frac{1}{\pi\beta} \sum_l{}' \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2} R^2}}{R^2} - \frac{2\delta}{\sqrt{\pi}},$$

$$A_2 = \sum_l{}' \frac{G(\delta R_a)}{R_a} - \frac{\pi}{\beta\delta^2}.$$

Entsprechend verfahren wir auch bei den anderen Potentialen.

Durch Vertauschung von (l_1, l_2, l_3) mit $(-l_1, -l_2, -l_3)$ und Addition beider Summen erhält man:

$$\psi^1_{kk'} = \frac{4\pi}{\Delta} \sum_l{}' \cos(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r}_{kk'}) \frac{e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2}}{|\mathfrak{q}^l|^2}. \tag{5'}$$

Wir stellen die in den Formeln gebrauchten Werte von $\mathfrak{r}_{kk'}$, $(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r}_{kk'})$ und $\cos(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r}_{kk'})$ in folgender Tabelle zusammen:

k,k'	$\mathfrak{r}_{kk'}$	$(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r}_{kk'})$	$\cos(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r}_{kk'})$
1,2	$\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{b}{2}$	$\pi(l_1+l_2+l_3)$	$(-1)^{l_1+l_2+l_3}$
3,4	$a-2c, a-2c, 0$	$2\pi(1-2\gamma)(l_1+l_2)$	$\cos 4\pi\gamma(l_1+l_2)$
3,5	$\frac{a}{2}-2c, \frac{a}{2}, \frac{b}{2}$	$\pi(l_1+l_2+l_3)-4\pi\gamma l_1$	$(-1)^{l_1+l_2+l_3}\cos 4\pi\gamma l_1$
1,3	$c, c, 0$	$2\pi\gamma(l_1+l_2)$	$\cos 2\pi\gamma(l_1+l_2)$
1,5	$\frac{a}{2}-c, \frac{a}{2}+c, \frac{b}{2}$	$\pi(l_1+l_2+l_3)-2\pi\gamma(l_1-l_2)$	$(-1)^{l_1+l_2+l_3}\cos 2\pi\gamma(l_1-l_2)$

Ebenso für die Werte für $\frac{\tau_l - \tau_{kk'}}{a}$. Dabei führen wir die Abkürzungen $\frac{\tau^l - \tau_{1,2}}{a} = R_b \ldots$ ein.

k,k'	$\frac{\tau^l - \tau_{kk'}}{a}$
1,2	$R_b = \sqrt{\left(l_1 - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(l_2 - \frac{1}{2}\right)^2 + \beta^2 \left(l_3 - \frac{1}{2}\right)^2}$
3,4	$R_c = \sqrt{(l_1 + 2\gamma - 1)^2 + (l_2 + 2\gamma - 1)^2 + \beta^2 l_3^2}$
3,5	$R_d = \sqrt{\left(l_1 + 2\gamma - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(l_2 - \frac{1}{2}\right)^2 + \beta^2 \left(l_3 - \frac{1}{2}\right)^2}$
1,3	$R_e = \sqrt{(l_1 - \gamma)^2 + (l_2 - \gamma)^2 + \beta^2 l_3^2}$
1,5	$R_f = \sqrt{\left(l_1 + \gamma - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(l_2 - \gamma - \frac{1}{2}\right)^2 + \beta^2 \left(l_3 - \frac{1}{2}\right)^2}$

(7)

Setzt man alle diese Werte in die Potentialformeln ein, so erhält man schließlich das Gleichungssystem:

$$A_1 = \frac{1}{\pi\beta} \sum_l{}' \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2} R^2}}{R^2} - \frac{2\delta}{\sqrt{\pi}}, \qquad A_2 = \sum_l{}' \frac{G(\delta R_a)}{R_a} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$B_1 = \frac{1}{\pi\beta} \sum_l{}' (-1)^{l_1 + l_2 + l_3} \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2} R^2}}{R^2}, \qquad B_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_b)}{R_b} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$C_1 = \frac{1}{\pi\beta} \sum_l{}' \cos 4\pi\gamma (l_1 + l_2) \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2} R^2}}{R^2}, \qquad C_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_c)}{R_c} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$D_1 = \frac{1}{\pi\beta} \sum_l{}' (-1)^{l_1 + l_2 + l_3} \cos 4\pi\gamma l_1 \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2} R^2}}{R^2}, \quad D_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_c)}{R_c} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$E_1 = \frac{1}{\pi\beta} \sum_l{}' \cos 2\pi\gamma (l_1 + l_2) \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2} R^2}}{R^2}, \qquad E_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_c)}{R_c} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$F_1 = \frac{1}{\pi\beta} \sum_l{}' (-1)^{l_1 + l_2 + l_3} \cos 2\pi (l_1 - l_2) \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2} R^2}}{R^2}, \quad F_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_f)}{R_f} - \frac{\pi}{\beta\delta^2}.$$

Für R, R_a, $R_b \ldots$ sind überall die Werte aus (6) und (7) einzusetzen.

§ 6. Die allgemeine Rechnung beim Anatas. Ganz entsprechend verfahren wir beim Anatas. Die Energie wird:

$$U = \frac{1}{2}\bar{\psi}\sum_{k} e_{k^2} + \sum_{k<k'} e_k e_{k'} \psi_{kk'}$$

$$= (2\varepsilon)^2 24\,\bar{\psi} + (2\varepsilon)^2 \cdot 4 \sum_{\substack{k<k' \\ k,k'=1\ldots4}} \psi_{kk'} - (2\varepsilon)^2 \cdot 2 \sum_{\substack{k=1\ldots4 \\ k'=5\ldots12}} \psi_{kk'} + (2\varepsilon)^2 \sum_{\substack{k<k' \\ k,k'=5\ldots12}} \psi_{kk'}.$$

Zwischen den $\psi_{kk'}$ bestehen die analogen Symmetriebeziehungen:

$$\frac{1}{a}A = \bar{\psi},$$

$$\frac{1}{a}B = \psi_{1,2} = \psi_{3,4} = \psi_{5,7} = \psi_{6,8} = \psi_{10,12},$$

$$\frac{1}{a}C = \psi_{1,3} = \psi_{1,4} = \psi_{2,3} = \psi_{2,4} = \psi_{3,9} = \psi_{5,11} = \psi_{7,8} = \psi_{7,12} = \psi_{6,10} = \psi_{6,12} = \psi_{8,10} = \psi_{8,12},$$

$$\frac{1}{a}D = \psi_{1,5} = \psi_{1,6} = \psi_{2,7} = \psi_{2,8} = \psi_{3,9} = \psi_{3,10} = \psi_{4,11} = \psi_{4,12},$$

$$\frac{1}{a}E = \psi_{1,7} = \psi_{1,8} = \psi_{2,5} = \psi_{2,6} = \psi_{3,11} = \psi_{3,12} = \psi_{4,9} = \psi_{4,10},$$

$$\frac{1}{a}F = \psi_{1,9} = \psi_{1,12} = \psi_{2,10} = \psi_{2,11} = \psi_{3,6} = \psi_{3,7} = \psi_{4,5} = \psi_{4,8},$$

$$\frac{1}{a}G = \psi_{1,10} = \psi_{1,11} = \psi_{2,9} = \psi_{2,12} = \psi_{3,5} = \psi_{3,8} = \psi_{4,6} = \psi_{4,7},$$

$$\frac{1}{a}H = \psi_{5,6} = \psi_{7,8} = \psi_{9,10} = \psi_{11,12},$$

$$\frac{1}{a}J = \psi_{5,8} = \psi_{6,7} = \psi_{9,12} = \psi_{10,11},$$

$$\frac{1}{a}K = \psi_{5,10} = \psi_{6,11} = \psi_{7,12} = \psi_{8,9},$$

$$\frac{1}{a}L = \psi_{5,12} = \psi_{6,9} = \psi_{7,10} = \psi_{8,11}.$$

Man erhält für die Energie:

$$\left.\begin{aligned} U &= \frac{4(2\varepsilon)^2}{r} f_2(\gamma), \\ f_2(\gamma) &= \beta\gamma[3A+3B+3C-4D-4E-4F-4G+H+J+K+L]. \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Wieder ist, weil der Abstand r festgehalten ist, $\frac{1}{a}$ durch $\frac{\beta\gamma}{r}$ ersetzt worden.

Die einzelnen Potentiale werden wieder mit Hilfe der Ewaldschen Formeln (4), (5), (5') ausgerechnet. Dabei ergeben sich A_1 und A_2 in genauer Übereinstimmung mit den entsprechenden Formeln beim Rutil; die gebrauchten Werte für $\tau_{kk'}$ ($q^l \tau_{kk'}$) und $\cos(q^l \tau_{kk'})$ seien zunächst in folgender Tabelle zusammengestellt:

ν'	$\tau_{kk'}$	$(q^l \tau_{kk'})$	$\cos(q^l \tau_{kk'})$
	$\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{b}{2}$	$\pi(l_1+l_1+l_3)$	$(-1)^{l_1+l_2+l_3}$
	$\frac{a}{2}, 0, \frac{b}{4}$	$\pi\left(l_1+\frac{l_3}{2}\right)$	$(-1)^{l_1+\frac{l_3}{2}}$
	$0, 0, c$	$2\pi l_3\gamma$	$\cos 2\pi l_3\gamma$
	$\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{b}{2}-c$	$\pi(l_1+l_2+l_3)-2\pi l_3\gamma$	$(-1)^{l_1+l_2+l_3}\cos 2\pi l_3\gamma$
	$\frac{a}{2}, 0, \frac{b}{4}+c$	$\pi\left(l_1+\frac{l_3}{2}\right)+2\pi l_3\gamma$	$(-1)^{l_1+\frac{l_3}{2}}\cos 2\pi l_3\gamma-(-1)^{l_1+\frac{l_3+1}{2}}\sin 2\pi l_3\gamma$
0	$\frac{a}{2}, 0, \frac{b}{4}-c$	$\pi\left(l_1+\frac{l_3}{2}\right)-2\pi l_3\gamma$	$(-1)^{l_1+\frac{l_3}{2}}\cos 2\pi l_3\gamma+(-1)^{l_1+\frac{l_3+1}{2}}\sin 2\pi l_3\gamma$
	$0, 0, 2c$	$4\pi l_3\gamma$	$\cos 4\pi l_3\gamma$
	$\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{b}{2}-2c$	$\pi(l_1+l_2+l_3)-4\pi\gamma l_3$	$(-1)^{l_1+l_2+l_3}\cos 4\pi l_3\gamma$
0	$0, \frac{a}{2}, \frac{b}{4}-2c$	$\pi\left(l_2+\frac{l_3}{2}\right)-4\pi l_3\gamma$	$(-1)^{l_2+\frac{l_3}{2}}\cos 4\pi l_3\gamma+(-1)^{l_2+\frac{l_3+1}{2}}\sin 4\pi l_3\gamma$
2	$0, \frac{a}{2}, \frac{b}{4}+2c$	$\pi\left(l_2+\frac{l_3}{2}\right)+4\pi l_3\gamma$	$(-1)^{l_2+\frac{l_3}{2}}\cos 4\pi l_3\gamma-(-1)^{l_2+\frac{l_3+1}{2}}\sin 4\pi l_3\gamma$

Stehen $\frac{l_3}{2}$ oder $\frac{l_3+1}{2}$ im Exponenten von (-1), so kommen natürlich nur reelle Werte in Betracht. Das bedeutet, daß man die halbzahligen Exponenten ohne weiteres fortzulassen hat.

Ebenso stellen wir die $\frac{(\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}_{kk'})}{a}$ zusammen:

kk'	$\frac{(\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}_{kk'})}{a}$
1,2	$R_b = \sqrt{\left(l_1 - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(l_2 - \frac{1}{2}\right)^2 + \beta^2\left(l_3 - \frac{1}{2}\right)^2}$
1,3	$R_c = \sqrt{\left(l_1 - \frac{1}{2}\right)^2 + l_2^2 + \beta^2\left(l_3 - \frac{1}{4}\right)^2}$
1,5	$R_d = \sqrt{l_1^2 + l_2^2 + \beta^2 (l_3 - \gamma)^2}$
1,7	$R_e = \sqrt{\left(l_1 - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(l_2 - \frac{1}{2}\right)^2 + \beta^2\left(l_3 - \frac{1}{2} + \gamma\right)^2}$
1,9	$R_f = \sqrt{\left(l_1 - \frac{1}{2}\right)^2 + l_2^2 + \beta^2\left(l_3 - \frac{1}{4} - \gamma\right)^2}$
1,10	$R_g = \sqrt{\left(l_1 - \frac{1}{2}\right)^2 + l_2^2 + \beta^2\left(l_3 - \frac{1}{4} - \gamma\right)^2}$
5,6	$R_h = \sqrt{l_1^2 + l_2^2 + \beta^2 (l_3 - 2\gamma)^2}$
5,8	$R_i = \sqrt{\left(l_1 - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(l_2 - \frac{1}{2}\right)^2 + \beta^2\left(l_3 - \frac{1}{2} + 2\gamma\right)}$
5,10	$R_k = \sqrt{l_1^2 + \left(l_2 - \frac{1}{2}\right)^2 + \beta^2\left(l_3 - \frac{1}{4} + 2\gamma\right)^2}$
5,12	$R_l = \sqrt{l_1^2 + \left(l_2 - \frac{1}{2}\right)^2 + \beta^2\left(l_3 - \frac{1}{4} - 2\gamma\right)^2}$

Von den Potentialen lassen sich noch $F_1 + G_1$ und $K_1 + L_1$ zusammenfassen:

$$F_1 + G_1 = \frac{1}{\pi\beta} \sum_l{}' \Big[(-1)^{l_1 + \frac{l_3}{2}} \cos 2\pi l_3 \gamma - (-1)^{l_1 + \frac{l_3+1}{2}} \sin 2\pi l_3 \gamma\Big] \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\beta^2} R^2}}{R^2}$$

$$+ \frac{1}{\pi\beta} \sum_l{}' \Big[(-1)^{l_1 + \frac{l_3}{2}} \cos 2\pi l_3 \gamma + (-1)^{l_1 + \frac{l_3+1}{2}} \sin 2\pi l_3 \gamma\Big] \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\beta^2} R^2}}{R^2}$$

$$= \frac{2}{\pi\beta} \sum_l{}' (-1)^{l_1 + \frac{l_3}{2}} \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\beta^2} R^2}}{R^2},$$

$$K_1 + L_1 = \frac{2}{\pi\beta} \sum_l{}' (-1)^{l_2 + \frac{l_3}{2}} \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\beta^2} R^2}}{R^2}$$

So erhält man endlich das Gleichungssystem:

$$A_1 = \frac{1}{\pi\beta}\sum_l{}' \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}R^2}}{R^2} - \frac{2\delta}{\sqrt{\pi}}, \qquad A_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_a)}{R_a} - \frac{\pi^2}{\beta\delta^2},$$

$$B_1 = \frac{1}{\pi\beta}\sum_l{}' (-1)^{l_1+l_2+l_3} \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}R^2}}{R^2}, \qquad B_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_b)}{R_b} - \frac{\pi^2}{\beta\delta^2},$$

$$C_1 = \frac{1}{\pi\beta}\sum_l{}' (-1)^{l_1+\frac{l_3}{2}} \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}R^2}}{R^2}, \qquad C_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_c)}{R_c} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$D_1 = \frac{1}{\pi\beta}\sum_l{}' \cos 2\pi l_3\gamma \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}R^2}}{R^2}, \qquad D_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_d)}{R_d} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$E_1 = \frac{1}{\pi\beta}\sum_l{}' (-1)^{l_1+l_2+l_3} \cos 2\pi l_3\gamma \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}R^2}}{R^2}, \qquad E_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_e)}{R_e} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$F_1 + G_1 = \frac{2}{\pi\beta}\sum_l{}' (-1)^{l_1+\frac{l_3}{2}} \cos 2\pi l_3\gamma \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}R^2}}{R_3}, \qquad F_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_f)}{R_f} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$G_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_g)}{R_g} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$H_1 = \frac{1}{\pi\beta}\sum_l{}' \cos 4\pi l_3\gamma \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}R^2}}{R^2}, \qquad H_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_h)}{R_h} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$J_1 = \frac{1}{\pi\beta}\sum_l{}' (-1)^{l_1+l_2+l_3} \cos 4\pi l_3\gamma \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}R^2}}{R^2}, \qquad J_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_i)}{R_i} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$K_1 + L_1 = \frac{2}{\pi\beta}\sum_l{}' (-1)^{l_2+\frac{l_3}{2}} \cos 4\pi l_3\gamma \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}R^2}}{R^2}, \qquad K_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_k)}{R_k} - \frac{\pi}{\beta\delta^2},$$

$$L_2 = \sum_l \frac{G(\delta R_l)}{R_l} - \frac{\pi}{\beta\delta^2}.$$

Für R, R_a, R_b ... sind die Werte aus (6) und (9) einzusetzen.

§ 7. Die numerische Berechnung beim Rutil und der Vergleich mit den Beobachtungen. Die numerische Rechnung ist in der Weise ausgeführt worden, daß man die Energie für einige Parameterwerte wirklich ausrechnete und sich so allmählich an das Minimum

herantastete. Die berechneten Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

γ	$f_1(\gamma)$	γ	$f_1(\gamma)$
0,27	3,10	0,310	3,404
0,28	3,28	0,315	3,408
0,29	3,36	0,320	3,403
0,300	3,385	0,330	3,389

In Fig. 4 ist $f_1(\gamma)$ nach diesen Werten graphisch dargestellt worden. Man findet das Minimum bei $\gamma = 0{,}315$,

$$\text{die Energie der Zelle } U = -\frac{2(2\varepsilon)^2}{c} \cdot 3{,}41.$$

Der so berechnete Parameterwert liegt annähernd in der Mitte zwischen den beiden oben angegebenen Grenzen. Das bedeutet, daß die

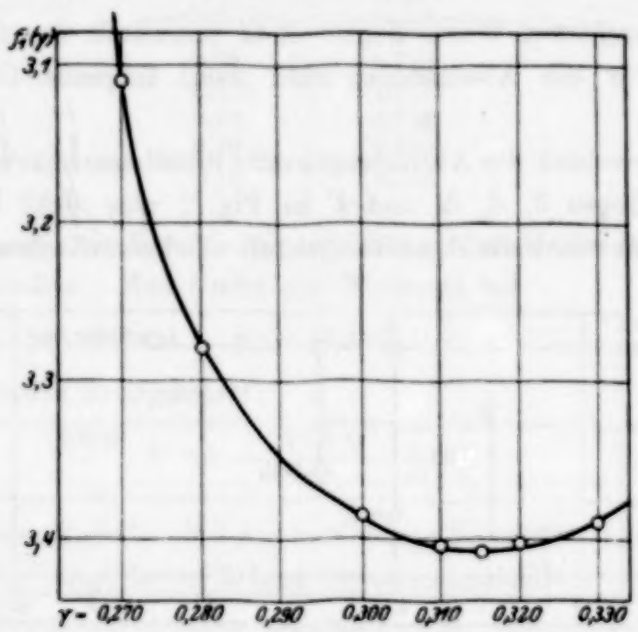


Fig. 4.

elektrostatischen Koordinationskräfte der sechs doppelt geladenen O-Atome um ein Ti-Atom und der drei vierfach geladenen Ti-Atome um ein O-Atom sich etwa das Gleichgewicht halten.

In der folgenden Tabelle sind der berechnete Wert und die beiden Grenzen mit den empirischen Befunden[1]) zusammengestellt worden. Für

[1]) Die empirischen Angaben sind entnommen oder umgerechnet aus A. E. van Arkel, Physica **5**, 162, 1925. Bucley und Vernon, Phil. Mag. **49**, 945, 1925. W. B. Davey, Phys. Rev. **23**, 763, 1924. G. Greenwood, Phil. Mag. **48**, 654, 1924. Groth, Tabellarische Übersicht der Mineralien, S. 44. A. St. John, Phys. Rev. **21**, 389, 1923. L. Vegard, l. c.

den beobachteten Parameter ergeben sich natürlich stets zwei Werte, je nachdem man den direkt gemessenen Wert γ_1 nimmt oder den mit Hilfe der Koordinationsannahme Gl. (1) aus dem anderen Parameter β berechneten Wert γ_2 einsetzt.

	γ_1	γ_2	r
Obere Grenze γ_{Ti}	0,333		—
Berechnet	0,315		—
PbO_2	0,309	—	2,15 Å
SnO_2	0,307	0,315	2,04 Å
MgF_2	0,304	0,315	2,00 Å
TiO_2	0,302	0,311	1,95 Å
MnO_2	0,303	—	1,91 Å
Untere Grenze γ_0	0,293		—

Die beobachteten Werte liegen stets unterhalb des theoretisch Berechneten. Für die Abweichung sind wohl folgende Gründe zu berücksichtigen:

Der Unterschied der Abstoßungskräfte nichtbenachbarter Ionen, etwa der Sauerstoffionen 3, 4, 3′ und 4′ in Fig. 2 war nicht berücksichtigt. In Wirklichkeit wirkt die Abstoßungskraft stärker zwischen 3 und 3′ und

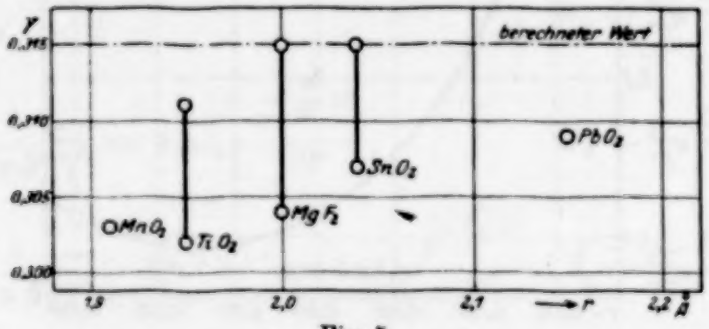


Fig. 5.

zwischen 4 und 4′ als zwischen 3 und 4 und zwischen 3′ und 4′. Dieser Einfluß strebt danach, den Parameterwert zu verkleinern.

Außerdem wird das Gitter wegen der Ungleichwertigkeit der Z- mit der X- und Y-Achse unter dem Einfluß der abstoßenden Kräfte kein ideales Koordinationsgitter bleiben, sondern sich ein kleiner Unterschied zwischen den beiden Abständen eines Ti- und eines O-Atoms einstellen. Beide Einflüsse müssen mit wachsendem Atomabstand verschwinden, weil dann die Abstoßungskräfte gegen die Coulombschen Kräfte immer mehr zurücktreten. Das steht in guter Übereinstimmung mit den Messungen; in der letzten Spalte sind darum die Werte für die kürzeste Entfernung

eines O- von einem Ti-Atom angegeben und in Fig. 5 die beobachteten Parameterwerte in ihrer Abhängigkeit von dieser Entfernung aufgetragen. Man sieht in der Tat, daß der Parameter mit wachsendem Abstand gegen den theoretisch berechneten Wert strebt[1]).

Endlich wäre noch die Polarisierbarkeit der Ionen zu berücksichtigen. Während die Ti-Atome symmetrisch beansprucht sind, wird in den O-Atomen ein elektrischer Dipol induziert. Sein Einfluß strebt ebenfalls danach, den Parameterwert herunterzudrücken. Doch dürfte diese Wirkung gegen die beiden anderen klein sein.

§ 8. Die numerische Rechnung beim Anatas. Beim Anatas wurde die numerische Rechnung ganz entsprechend ausgeführt. Man erhielt für $f_2(\gamma)$ folgende Werte:

γ	$f_2(\gamma)$
0,22	4,743
0,215	4,751
0,21	4,774
0,20	4,799
0,19	4,784

In Fig. 6 ist die Energie als Funktion des Parameters graphisch aufgetragen worden. Man findet ein Minimum bei

$$\gamma = 0{,}198,$$

den entsprechenden Energiewert:

$$U = -\frac{4\,(2\,\varepsilon)^2}{r} \cdot 4{,}80.$$

In folgender Tabelle sind der berechnete Wert, die oben angegebenen Grenzen und der empirische Befund zusammengestellt:

	γ_1	γ_2
Untere Grenze φ_{Ti} . . .	0,167	
Berechnet	0,198	
Beobachtet	0,204	0,208
Obere Grenze φ_0	0,250	

[1]) Die Messungen von G. Greenwood, nach der im Rutil die beiden Abstände zwischen einem Ti- und einem O-Atom genau gleich sind, das Gitter also genau ein Koordinationsgitter ist, erscheint unglaubwürdig. Sein Parameterwert ($\gamma = 0{,}300$) liegt nicht nur am weitesten von dem berechneten Wert entfernt, sondern fällt auch aus der Reihe der anderen unter sich gut übereinstimmenden Beobachtungen heraus.

Aus den Beobachtungen ergeben sich wieder zwei Werte, der direkt gemessene Parameter und der mit Hilfe der Koordinationsannahme Gl. (2) aus dem Achsenverhältnis berechnete. Für die Gründe der Ab-

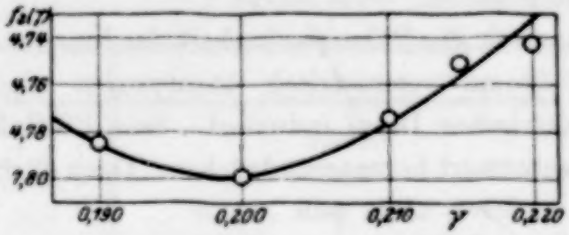


Fig. 6.

weichung zwischen dem berechneten und dem beobachteten Wert gilt genau das beim Rutil Gesagte.

Bezieht man beide Male die Energie auf die Molekel und den kürzesten Abstand r, so erhält man beim Rutil:

$$U' = -\frac{(2\varepsilon)^2}{r} \cdot 4{,}82,$$

beim Anatas:

$$U' = -\frac{(2\varepsilon)^2}{r} 4{,}80.$$

Beide Energien stimmen also bis auf $^1/_2$ Proz. überein. Das ist wichtig zum Verständnis der Tatsache, daß in der Natur diese beiden Kristallformen des Titanoxyds nebeneinander vorkommen.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. Born auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen für die Anregungen, die diese Arbeit überhaupt erst möglich machten, und das fördernde Interesse, das er an ihr während ihres Entstehens bewiesen hat.

Anhang.

Im folgenden Anhang sind auszugsweise für Rutil und Anatas die Werte der Einzelpotentiale A und B zusammengestellt, um die Genauigkeit der Rechnung erkennen zu lassen. Die Werte der anderen Einzelpotentiale C, D, ... ergeben sich ganz entsprechend. Für jedes Einzelpotential sind zwei für verschiedene Werte von ε berechnete Werte angegeben, darunter ihr Mittelwert. Alle Rechnungen wurden mit dem Rechenschieber ausgeführt; infolgedessen konnte in der dritten Dezimale nicht immer Übereinstimmung erzielt werden. Da man aber die einzelnen

Fehler als unabhängig betrachten kann, dürfte der wahrscheinliche Fehler der Summe auf keinen Fall 0,1 Proz. übersteigen.

I. Rutil.

γ		0,300	0,310	0,315	0,320	0,330
A		— 3,060	— 3,057	— 3,047	— 3,036	— 3,007
		— 3,059	**— 3,057**	**— 3,047**	**— 3,036**	**— 3,005**
		— 3,059.5	— 3,057	— 3,047	— 3,036	— 3,006
B		— 1,108	— 1,018	— 0,984	— 0,954	— 0,909
		— 1,109	**— 1,017**	**— 0,984**	**— 0,955**	**— 0,909**
		— 1,108.5	— 1,017.5	— 0,984	— 0,954.5	— 0,909

II. Anatas.

γ		0,220	0,215	0,210	0,200	0,190
A		— 1,498	— 1,432	— 1,359	— 1,195	— 0,993
		— 1,497	**— 1,430**	**— 1,360**	**— 1,195**	**— 0,994**
		— 1,497.5	— 1,431	— 1,359.5	— 1,195	— 0,993.5
B		— 1,208	— 1,240	— 1,274	— 1,354	— 1,456
		— 1,207	**— 1,240**	**— 1,275**	**— 1,355**	**— 1,456**
		— 1,207.5	— 1,240	— 1,274.5	— 1,354.5	— 1,456

Eine einfache Methode zum qualitativen Nachweis der Piezoelektrizität von Kristallen.

Von **E. Giebe** und **A. Scheibe.**

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Eingegangen am 18. Juli 1925.)

Die Methode beruht auf der piezoelektrischen Anregung einer größeren Anzahl unregelmäßig geformter und orientierter kleiner Kristalle oder Kristallsplitter zu longitudinalen elastischen Eigenschwingungen durch ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld und der mit Telephon beobachtbaren Rückwirkung der elastischen auf die elektrischen Schwingungen. Die Methode ist auch bei sehr geringen Substanzmengen und bei sehr kleinen Kristallen anwendbar.

§ 1. Einleitung. Die Piezoelektrizität von Kristallen ist bisher nur für eine ziemlich kleine Anzahl von Substanzen experimentell nachgewiesen. Die für piezoelektrische Untersuchungen meist angewandte quantitative Methode, bei welcher die durch Deformation eines Kristalls erzeugte Ladung statisch mit einem Elektrometer gemessen wurde, setzt geeignet geschliffene Kristallstücke einfacher geometrischer Form voraus, welche der Einwirkung mechanischer Kräfte ausgesetzt und mit metallischen Belegungen versehen werden können. Etwas einfacher ist das qualitative Kundtsche Bestäubungsverfahren. Da die Piezoelektrizität, die bisher hauptsächlich für die Kristallographie von Wichtigkeit war, neuerdings durch die Versuche von Cady[1]) erhöhte Bedeutung gewonnen hat, so dürfte die im folgenden beschriebene Methode zum qualitativen Nachweis der Piezoelektrizität von Interesse sein. Sie zeichnet sich dadurch aus, daß sie keine Bearbeitung der Kristalle durch Schleifen erfordert, sondern mit unregelmäßig geformten kleinen Kristallsplittern auskommt, und daß sie die Anwendung äußerer mechanischer Zug- oder Druckkräfte entbehrlich macht, weil die notwendigen Deformationen, unter Benutzung des reziproken Piezoeffekts, durch ein elektrisches Feld erzeugt werden. Die Methode ist daher auch bei sehr kleinen Substanzmengen und bei sehr kleinen Kristallen anwendbar. Sie beruht auf der Erregung elastischer Longitudinalschwingungen von piezoelektrischen Kristallen durch ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld in der von Cady beschriebenen Weise.

---

[1]) W. G. Cady, Proc. Inst. Radio Engin. **10**, 83, 1922.

§ 2. Die Schwingungen der piezoelektrischen Resonatoren von Cady sind von uns kürzlich in einer in dieser Zeitschrift[1]) erschienenen Arbeit behandelt. Wir können daher auf diese verweisen und brauchen nur noch das von Cady angegebene akustische Verfahren zu erläutern, durch welches das Eintreten der Resonanz zwischen der elastischen Schwingung des Resonators und der ihn erregenden elektrischen Schwingung mit Hilfe eines Telephons wahrnehmbar gemacht werden kann. Die Versuchsanordnung ist folgende: Ein Röhrensender erzeugt die elektrischen Schwingungen, in seinem Schwingungskreis liegt ein Drehkondensator, diesem parallel ein kleiner Kondensator, zwischen dessen Belegungen der piezoelektrische Resonator frei beweglich schwingen kann. Mit dem Schwingungskreis des Senders ist irgendwie eine Empfängerschaltung mit Telephon gekoppelt. Ändert man mit Hilfe des Drehkondensators die Senderfrequenz, so hört man im Telephon beim Durchgang durch die Resonanz zwischen elektrischen und elastischen Schwingungen infolge Rückwirkens dieser auf jene ein klangartiges Geräusch. Die Rückwirkung kommt durch Energieentziehung seitens des Resonators zustande und durch eine sprunghafte Änderung der Kapazität des den Resonator enthaltenden Kondensators, die eine ebensolche Änderung der Senderfrequenz zur Folge hat. Der klangartige Charakter des Geräusches rührt davon her, daß der Resonator zunächst mit seiner Eigenfrequenz anschwingt und selbst piezoelektrisch Schwingungen dieser Frequenz erzeugt, die, solange sie nicht synchron zu den erregenden Schwingungen sind, mit diesen interferieren und niederfrequente Schwebungen hervorrufen. Die Schwebungen sind bisweilen als kurz anklingender musikalischer Ton hörbar.

§ 3. Prinzip der Methode. Das eben erläuterte akustische Verfahren, das Cady zur Einstellung eines Senders auf die Eigenfrequenz eines Resonators benutzt, haben wir in folgender Weise modifiziert, um eine einfache und empfindliche Methode zur Prüfung einer beliebigen kristallinischen Substanz auf Piezoelektrizität zu gewinnen. Wir benutzen statt eines einzelnen Kristalls in Stab- oder Plattenform eine große Anzahl beliebig geformter Kristalle, mindestens etwa 50, meist mehr. Stand die Prüfsubstanz von vornherein in kleinen Kristallen verschiedener Größe (Größenordnung 0,1 bis 5 mm) zur Verfügung, so konnten diese unmittelbar verwandt werden. Anderenfalls wurden größere Kristallstücke zu Splittern zertrümmert, die bei unregelmäßiger Form

[1]) ZS. f. Phys. **33**, 335, 1925.

lineare Dimensionen von 0,1 bis 5 mm hatten. Diese Kristalle oder Kristallsplitter stellen eine große Anzahl von Resonatoren mit verschiedenen elastischen Eigenfrequenzen dar. Bringt man sie in ein elektrisches Wechselfeld nach § 2, so muß, sofern der Prüfstoff piezoelektrisch ist, wenigstens ein Teil von ihnen zu elastischen Schwingungen anregbar sein und durch diese auf das erregende Feld zurückwirken. Hört man also bei Änderungen der Frequenz in einem breiten Bereich, der durch die physikalischen Konstanten des Stoffes und durch die Größe der Resonatoren bestimmt ist, das oben gekennzeichnete Geräusch im Telephon, so ist der Nachweis piezoelektrischer Wirkung für den betreffenden Stoff erbracht.

Die Verwendung einer großen Anzahl von Kristallen statt eines einzelnen bietet für den hier beabsichtigten Zweck folgende offensichtliche Vorteile. Während bei einem einzelnen Kristall zur Schwingungserregung eine einigermaßen richtige Orientierung seiner elektrischen Achse zur Feldrichtung nötig ist, wird von einer großen Zahl von Kristallsplittern, deren elektrische Achsen die verschiedensten Richtungen im Raume haben, mit Wahrscheinlichkeit ein größerer Prozentsatz ohne weiteres eine günstige Lage zur Feldrichtung einnehmen. Die feldverzerrende Wirkung der unregelmäßig geformten Kristalle, die eine andere Dielektrizitätskonstante als die sie umgebende Luft haben, wird dazu beitragen, daß die Feldlinien die verschiedenen Kristalle in verschiedenen Richtungen durchsetzen. Für einen einzelnen Kristall sind ferner die Eigenfrequenzen ohne Kenntnis des Elastizitätsmoduls nicht immer leicht zu finden, besonders bei kleinen Kristallen, wo die Rückwirkung so gering ist, daß sie leicht der telephonischen Beobachtung entgehen kann. Dies ist bei einer großen Anzahl von Resonatoren kaum zu befürchten, weil man es hier statt mit einigen wenigen Absorptionslinien mit einem breiten, über einen großen Frequenzbereich sich erstreckenden Absorptionsband zu tun hat, das aus vielen nahe aufeinander folgenden Absorptionslinien besteht.

§ 4. Die Versuchsanordnung, die im allgemeinen schon in § 2 erörtert wurde, ist, wenn ein Röhrensender und die zu seinem Betrieb notwendigen Hilfsmittel zur Verfügung stehen, sehr einfach. Zweckmäßig verwendet man einen Sender recht kleiner Leistung mit einem Frequenzbereich von etwa 10^6 bis $10^7\,\mathrm{sec}^{-1}$ (elektrische Wellenlängen von etwa 30 bis 300 m) und heizt den Glühdraht nur so stark, daß die Schwingungen innerhalb eines nicht zu kleinen Frequenzbereiches eben einsetzen. Unter diesen Umständen ist die Rückwirkung der schwingenden Kristalle auf den Sender und damit das klangartige Geräusch im

Beobachtungstelephon am stärksten. Bei Stoffen schwacher Piezoelektrizität und bei sehr kleinen Kristallen ist geringe elektrische Schwingungsenergie unbedingt notwendig, weil nur dann, wie die Versuche lehrten, die Rückwirkung im Telephon hörbar wird.

Als „piezoelektrischen Kondensator" verwandten wir zwei horizontal angeordnete Metallplatten; auf die untere Platte wurden die Kristallsplitter ausgeschüttet, die obere, etwas kleinere, wurde unmittelbar auf die Splitter aufgelegt, bisweilen bei sehr kleinen und verhältnismäßig wenigen Kristallen, um Kurzschluß zu verhüten, unter Zwischenfügung eines Papierblattes oder mehrerer kleiner Glimmerblättchen am Rande der oberen Platte.

Die Empfangsschaltung bestand aus einem üblichen aperiodischen Detektorkreis mit Kristalldetektor, einem Niederfrequenzverstärker mit drei Röhren und einem gebräuchlichen Empfangstelephon. Um störende Geräusche im Telephon zu vermeiden, ist es notwendig, die Kopplung zwischen Schwingungs- und Detektorkreis so lose zu wählen, daß die in letzterem induzierten hochfrequenten Ströme nicht zu stark sind und den Kristalldetektor überlasten. Andererseits muß natürlich die Kopplung auch ausreichend sein, die niederfrequenten Schwebungsgeräusche zu übertragen. Wir haben eine Kopplungsspule von wenigen Zentimetern Durchmesser mit einer oder wenigen Windungen benutzt und diese ganz nahe neben die Windungen der Senderspule aufgestellt.

Störende Nebengeräusche im Telephon sind meist nicht ganz zu vermeiden; sie entstehen unter anderem auch durch die Bewegung des Drehkondensators im Senderschwingungskreis. Deshalb empfiehlt es sich, in die Drahtleitungen, die den „piezoelektrischen Kondensator" dem Drehkondensator parallel schalten, eine Taste einzuschalten und abwechselnd bei offener und geschlossener Taste zu beobachten.

Alle die genannten Maßnahmen sind jedoch nur erforderlich bei sehr kleinen Substanzmengen und Kristallen oder bei schwachem Piezoeffekt. Bei sehr stark piezoelektrischen Substanzen wie Weinsäure, Seignettesalz nimmt man ohne besondere Vorsichtsmaßregeln, wenn man sich im richtigen Frequenzbereich befindet, ein überaus lautstarkes Geräusch im Telephon wahr, das sich bei schnell ausgeführten Frequenzänderungen etwa anhört, wie wenn Metall mit einer Feile bearbeitet wird. Ändert man die Frequenz langsam, so unterscheidet man deutlich, wie ein Resonator nach dem anderen anspricht. Bei so stark piezoelektrischen Stoffen wie die Weinsäure und andere ist es mit einem fein einstellbaren Drehkondensator auch ziemlich leicht zu erreichen, daß bei

konstant gelassener Senderfrequenz dauernd ein musikalischer Schwebungston hörbar ist, der vermutlich durch die interferierenden Schwingungen zweier Kristalle nahe gleicher Eigenfrequenzen hervorgerufen wird. Bringt man den piezoelektrischen Kondensator mit Weinsäure oder ähnlichen Stoffen in ein Vakuum, so kann man auf die kürzlich von uns beschriebene Weise die Piezoelektrizität, selbst bei kleinen Kristallen, durch leuchtende Entladungen sichtbar machen, die zwischen den Kondensatorbelegungen bei Frequenzänderungen bald an dieser, bald an jener Stelle aufblitzen.

§ 5. Die Empfindlichkeit der Methode mag aus folgenden Angaben beurteilt werden. Von dem Mineral Arsensilberblende (vgl. die spätere Tabelle) wurde eine Menge von rund 0,03 g in etwa 40 Kristallsplittern[1]) benutzt, deren lineare Dimensionen zwischen 0,1 und 1 mm lagen. Das charakteristische Telephongeräusch bei Frequenzänderungen war unverkennbar. Benzil stand uns in sehr feinen Nadeln, deren Länge bis zu wenigen Millimetern betrug, zur Verfügung. Der Telephoneffekt war zwar schwach, aber unzweifelhaft feststellbar. Käuflicher loser Kristallzucker gab einen deutlichen Effekt, zerkleinerter, weißer Kandiszucker einen schwachen, gelber Kandiszucker dagegen gar keinen Effekt, vielleicht infolge ungünstiger durch Verunreinigungen bedingter elastischer Eigenschaften.

Der gewöhnliche weiße Sand erweist sich, nach dieser Methode untersucht, infolge seines Quarzgehaltes als piezoelektrisch.

Aus der Intensität des Telephongeräusches unter sonst gleichen Umständen ergibt die Methode auch quantitativ einen ungefähren Anhalt über die Stärke des Piezoeffekts einer Substanz. Doch ist bei der vergleichenden Beurteilung des Effekts zweier Substanzen, wenn die Unterschiede der Intensität des Telephongeräusches nicht groß sind, Vorsicht geboten, da es schwierig ist, genau die gleichen Versuchsbedingungen (gleiche Kristallgrößen usw.) für beide Substanzen herzustellen. Kristalle mit mehreren elektrischen Achsen werden vor denen mit nur einer solchen Achse bevorzugt erscheinen. Auch mögen Hygroskopie und Verunreinigungen die Fähigkeit, hochfrequente elastische Schwingungen auszuführen,

[1]) Es erscheint auffällig, daß solche Kristallsplitter von unregelmäßiger Form zu longitudinalen Schwingungen anregbar sind. Daß dies möglich ist, läßt sich für eine Substanz, die stark piezoelektrisch ist, wie z. B. Weinsäure, auch an einem einzelnen Splitter experimentell zeigen, vorausgesetzt, daß derselbe einigermaßen günstig zum Felde orientiert ist. Doch ist bei einem einzelnen kleinen Splitter das Auffinden der Resonanzfrequenzen äußerst mühsam.

Nr.	Kristallsystem	Klasse	Substanz	Formel	Bemerkung
1	Monoklin	3. Sphenoidisch (Monoklin-hemimorph)	Lithiumsulfat	$SO_4Li_2 . H_2O$	+
2			Rechtsweinsäure	$C_4H_6O_6$	+*
3			Rechtsweinsaures Kalium	$C_4H_4O_6K_2$	+
4			„ Ammonium	$C_4H_4O_6(NH_4)_2$	+
5			„ Natrium	$C_4H_4O_6Na_2$	+
6			Rohrzucker	$C_{12}H_{12}O_{11}$	+*
7		4. Domatisch (Monoklin-hemiedrisch)	Skolezit [1])	$Si_3O_{10}Al_2Ca . 3H_2O$	—
8	Rhombisch	6. Bisphenoidisch (Rhombisch-hemiedrisch)	Bittersalz	$SO_4Mg . 7H_2O$	+
9			Schwefelsaures Zink	$SO_4Zn . 7H_2O$	+
10			Ameisensaures Strontium	$(CO_2H)_2Sr . 2H_2O$	+
11			Saures rechtsweins. Kalium	$C_4H_4O_6HK$	+
12			„ „ Ammonium	$C_4H_4O_6H(NH_4)$	+
13			Rechtsweins. Natrium-Kalium (Seignettesalz)	$C_4H_4O_6NaK . 4H_2O$	+*
14			Asparagin	$C_4H_8N_2O_3 . H_2O$	+
15		7. Pyramidal (Rhombisch-hemimorph)	Resorcin	$C_6H_6O_2$	+* [4])
16			Triphenylmethan	$CH(C_6H_5)_3$	+
17		—	Oxalsaures Ammonium	$C_2O_4(NH_4)_2$	+
18	Tetragonal	11. Skalenoedrisch (Sphenoidisch-hemiedrisch)	Saures Ammoniumphosphat	$PO_4(NH_4)H_2$	+
19			Harnstoff	CH_4N_2O	+
20			Tetraäthylammoniumjodid	$N(C_2H_5)_4J$	+
21		12. Trapezoedrisch (Trapezoedrisch-hemiedrisch)	Schwefelsaures Nickel	$SO_4Ni . 6H_2O$	+
22		14. Ditetragonal-pyramidal Hemimorph-haloedrisch	Penta-Erythrit	$C_5H_{12}O_4$	+
23	Trigonal	18. Trigonal-trapezoedrisch (Trapezoedrisch-tetartoedrisch)	Quarz	SiO_2	+*
24			Benzil	$C_{14}H_{10}O_2$	+
25		20. Ditrigonal-pyramidal (Hemimorph-hemiedrisch)	Arsensilberblende [2])	AsS_3Ag_3	+
26			Antimonsilberblende [3])	SbS_3Ag_3	—
27			Turmalin	Silikate	+*
28	Kubisch	28. Tetraedrisch-pentagondodekaedrisch (Tetartoedrie des regulären Systems)	Natriumchlorat	ClO_3Na	+*
29			Natriumsulfantimoniat	$SbS_4Na_3 . 9H_2O$	+
30			Bariumnitrat	$(NO_3)_2Ba$	—
31			Strontiumnitrat	$(NO_3)_2Sr$	—
32			Bleinitrat	$(NO_3)_2Pb$	—

[1]) Skolezit vom Theigarhorn am Beru-Fjord, Island. — [2]) Arsensilberblende (Proustit) von Chañarcillo bei Copiapó, Chile. — [3]) Antimonsilberblende (Pyrargyrit) von Colquechaca, Bolivien. — [4]) Nach Hankel und Lindenberg, piezoelektr. bekannt. Abh. K. Sächs. Ges. d. W. 18, 392, 1893.

die ja für die beschriebene Methode vorausgesetzt wird, bei manchen Stoffen beeinträchtigen.

§ 6. Versuchsergebnisse. Die Methode wurde zunächst an Substanzen erprobt, die bereits als piezoelektrisch bekannt sind; sie ergab in allen untersuchten Fällen, die in der vorstehenden Tabelle angegeben sind, ein positives Resultat. Nach den Lehren der Kristallphysik ist das Auftreten von Piezoelektrizität bei allen Kristallen mit polaren Achsen zu erwarten. Unsere Untersuchungen erstreckten sich daher besonders auf derartige Kristalle, aber zur Kontrolle auch auf solche ohne polare Achse. Wir haben bei der Auswahl der Stoffe die Physikalische Kristallographie von P. Groth (4. Auflage 1905) zugrunde gelegt. Die Ergebnisse der Untersuchungen, soweit sie Kristalle mit polarer Achse betreffen, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in welcher auch System und Klasse der Kristalle (nach Groth) angegeben sind. Das Zeichen + bzw. — in der letzten Spalte der Tabelle bedeutet, daß Piezoelektrizität beobachtet bzw. nicht beobachtet ist, das Zeichen +*, daß die Substanz schon als piezoelektrisch bekannt[1]) ist. Es ist demnach bei 27 von 32 untersuchten Substanzen mit polarer Achse Piezoelektrizität festgestellt, bei 7 von ihnen war dies schon bekannt. Die Stoffe der Klassen 3 und 6 sind besonders stark piezoelektrisch. Bei fünf Stoffen konnte Piezoelektrizität nicht beobachtet werden, obwohl sie nach Groth durch polare Achsen ausgezeichnet sind. Ob hier ein Versagen der Methode wie in dem oben erwähnten Fall des gelben Kandiszuckers vorliegt, oder ob andere physikalische Gründe, z. B. elektrische Leitfähigkeit, insbesondere Oberflächenleitung durch Wasserhäute, eine Rolle spielen, kann vielleicht durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden, die sich auch noch auf andere Stoffe zu erstrecken hätten.

Von Stoffen ohne polare Achsen sind unter anderen folgende untersucht: Oxalsäure, chlorsaures Kali, Kupfervitriol, Eisenvitriol, Kaliumpermanganat, Mangansulfat, Natronsalpeter, Sylvin, Kalkspat, Steinsalz. Hier wurde ohne Ausnahme keine Piezoelektrizität gefunden.

Die bisherigen Versuche bestätigen somit, wenn man die fünf genannten Fälle ausnimmt, mit einiger Wahrscheinlichkeit die theoretische Erwartung, daß nur Kristalle mit polaren Achsen piezoelektrisch sind.

---

[1]) Nach den Handbüchern der Physik von Winkelmann und von Graetz. Es ist vielleicht nicht ausgeschlossen, daß in der speziellen kristallographischen Fachliteratur noch andere Stoffe piezoelektrisch untersucht sind.

Über die Nichtexistenz der Clark-Duaneschen Sekundärspektren bei Verwendung fehlerloser Kristalle.

Von **A. P. Weber** in Aachen.

(Mitteilung aus dem Physik. Institut d. Techn. Hochschule Aachen.)

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1925.)

Mit einem Seemannschen Schneidenspektrographen werden unter Verwendung fehlerloser Kristalle von Bromkali, Rubidiumalaun und Kupferlasur photographische Aufnahmen des Molybdän-*K*-Spektrums gemacht. Sekundäre Linienspektren der chemischen Elemente des Kristalles können nicht festgestellt werden, obwohl der Schneidenspektrograph den von Kossel angegebenen Bedingungen für den photographischen Nachweis dieser Sekundärlinien genügt. Die Versuche bestätigen somit die neuerdings von Armstrong, Duane und Havighurst gemachte merkwürdige Feststellung, wonach die früher beobachteten Sekundärspektren bei vollkommen fehlerlosen Kristallen nicht auftreten.

Nach den Beobachtungen von G. L. Clark und W. Duane[1]) sollen neben den Linien des Antikathodenmetalles auch die sekundären Röntgenspektren der chemischen Elemente des Spektrometerkristalles auftreten Anregungsspannung und Wellenlänge dieser Sekundärspektren stimmen mit den bekannten Meßwerten der betr. Primärspektren so vollkommen überein, daß kein Grund vorliegt, das Auftreten der Linien anders zu erklären als durch eine regelmäßige Reflexion der im Kristall entstehenden Sekundärstrahlen durch den Kristall selbst. Insbesondere scheint durch die genaue Wellenlängenmessung der Jodlinien bis zur 5. Ordnung wie auch der Cäsium- und Bromlinien jedwede Zufälligkeit ausgeschlossen zu sein. Alle diese Messungen sind nach der Braggschen Methode mit Ionisationsspektrometer ausgeführt.

Da es notwendig ist, solche neuen Erscheinungen nicht nur nachzuprüfen, sondern ihre Realität auch mit anderen Untersuchungsmethoden zu sichern, so hat vor einiger Zeit Walter[2]) den photographischen Nachweis zu führen versucht. Es gelang Walter unter Anwendung der Braggschen Methode, also mit Drehkristall, nur die Absorptionskante der Elemente des Kristalles nachzuweisen, aber keine Spur von Linien der Sekundärstrahlung. Nach Ansicht von Kossel[3]) mußte dieser Versuch und ebenso

---

[1]) G. L. Clark und W. Duane, Proc. Nat. Acad. Amer. **9**, 126—130, 1923, und **10**, 48—53, 1924.

[2]) B. Walter, ZS. f. Phys. **20**, 257—271, 1923.

[3]) W. Kossel, ebenda **23**, 278—285, 1924.

ähnliche frühere Versuche von Mie[1]) negativ ausfallen, weil die Richtung der sekundären Eigenstrahlung der Kristallplatte zu dieser fest orientiert sein, sich also mit dieser mitdrehen muß. Sie kann daher auf der bei der Braggschen Methode feststehenden photographischen Platte keine Linienabbildung ergeben. Um eine solche zu erhalten, müssen entweder Kristall und photographische Platte zueinander fest orientiert sein oder es muß, wie die amerikanischen Forscher angeben, vor der photographischen Platte eine spaltförmige Blende angebracht sein, die sich mit doppelter Winkelgeschwindigkeit wie der Kristall dreht und nur die Stellen der photographischen Platte zur Belichtung freigibt, für die das Reflexionsgesetz erfüllt ist. Beim Ionisationsspektrometer, mit dem Clark und Duane ihre zahlreichen Beobachtungen der Sekundärspektren gemacht haben, ist diese Blende durch den Spalt der Ionisationskammer gegeben. Im letzten Falle ist stets der Einfallswinkel der Primärstrahlen gleich dem Reflexionswinkel der Sekundärsrahlen, also die Braggsche Reflexionsbedingung erfüllt. Ob dies zur Anregung der Sekundärspektren notwendig ist, kann von vornherein nicht angegeben werden. Ist dies nicht der Fall, so müßten die Sekundärspektren in Übereinstimmung mit der Ansicht von Kossel bei allen Einfallswinkeln der Primärstrahlen auftreten.

Wenn eine neue Experimentaluntersuchung darauf ausgeht, die Existenz der Sekundärspektren mit feststehendem Kristall und photographischer Platte nachzuweisen, so wird jedenfalls auf eine evtl. Abhängigkeit des Auftretens und der Richtung der Sekundärspektren vom Einfallswinkel besonders zu achten sein. Falls diese besteht, so ist zum mindesten mit einem Diffuswerden der Sekundärlinien zu rechnen. Jedoch kann dem weitgehend vorgebeugt werden durch Anregung unter einem festen und kleinem Bereich des Einfallwinkels.

Die Existenz der Sekundärspektren als regelmäßige Erscheinung bei Kristallen mußte durch die umfangreichen Messungen von Clark, Duane u. a. als gesichert erscheinen. Es ist daher umso überraschender, wenn in einer unlängst erschienenen Arbeit von Armstrong, Duane und Havighurst[2]) der ganze Komplex der früher beobachteten Sekundärspektren auf Fehler in den benutzten Kristallen zurückgeführt wird. In dieser Arbeit werden photographische Aufnahmen veröffentlicht, die mit Kristallen von Jodkali aufgenommen sind und dicht zusammenliegende Linien und doppelte Spektren zeigen, die auf Fehler im Wachstum des Kristalls

[1]) G. Mie, ZS. f. Phys. **18**, 105—108, 1923.

[2]) Alice H. Armstrong, W. Duane und R. J. Havighurst, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 218—221, 1925.

hinweisen. Diese Linien und doppelten Spektren treten nur auf, wenn solche Kristalle zur Aufnahme benutzt werden, mit denen im Ionisationsspektrometer Sekundärspektren gemessen werden. Sie sind dagegen nicht vorhanden, wenn auch iontometrisch keine „X-Spitzen" beobachtet werden. In beiden Fällen macht sich die Absorptionskante bemerkbar. Duane und seine Mitarbeiter denken sich die Störung des Kristallgitters derart, daß der Kristall aus einem Konglomerat eines größeren und mehrerer kleinerer Kristallindividuen besteht, bei denen eine Kristallachse annähernd parallel orientiert ist. Eine Beschreibung der tatsächlichen Vorgänge in diesen fehlerhaften Kristallen steht vorläufig noch aus. Bedauerlicherweise bringt diese neue Veröffentlichung nichts über die angewandte spektrographische Methode, wodurch eine Beurteilung der Resultate ermöglicht wird.

Infolgedessen möchte ich hier über eigene Versuche berichten, die ich zwecks photographischen Nachweises der Sekundärspektren ausgeführt habe. Diese Versuche sind geeignet, die Frage der Sekundärspektren weiterhin zu klären und außerdem die Überlegenheit des Seemannschen Prinzips des Schneidenspektrographen für derartige Untersuchungen an Kristallen zu zeigen.

Der zum photographischen Nachweis der Sekundärspektren brauchbare Spektrograph muß der von Kossel verlangten Bedingung genügen, die gerade beim Schneidenspektrographen erfüllt ist, bei dem Kristall und Platte bekanntlich fest zueinander angeordnet sind. Ein solcher Schneidenspektrograph stand mir von meinen Wellenlängenmessungen her zur Verfügung. Seine Beschreibung habe ich früher gegeben[1]). Für die beabsichtigte Untersuchung ist seine geringe Schneidenlänge von 1,6 mm sehr günstig, wie auch die Breite der wirksamen Kristallfläche durch Annähern der Schneide an den Kristall beliebig verkleinert werden kann. Da die Fehlerquellen für die beobachteten Sekundärspektren im unregelmäßigen Aufbau des Kristalls erblickt werden, so muß die Schneidenmethode, bei der nur ein sehr kleines Stück der Kristallfläche für die Reflexion benutzt wird, für eine derartige Untersuchung geeigneter sein als die Braggsche Methode, bei der ein Ausgleich der Kristallfehler durch die größere Kristallfläche absichtlich bewirkt wird. Dieser Ausgleich fällt bei der Schneidenmethode vollkommen fort, falls die Brennfleckhöhe der Röntgenröhre nicht zu groß ist, also der Strahlengang homozentrisch ist.

---

[1]) A. Weber, ZS. f. wiss. Phot. **23**, 149—183, 1925.

Bei dem von mir benutzten Spektrographen ist die Spektrallinie eine projektive Abbildung der wirksamen Kristallfläche bzw. ihrer Fehler. Lokale Störungen und Verdrehungen des Kristallgitters geben Anlaß zu Nebenlinien oder diffusem Aussehen der Linien. Scharfe Linien sind demnach ein untrügliches Zeichen für fehlerlose Kristalle. Wenn auch nur kleinste Kristallflächen verlangt werden, so ist es wegen dieser Abbildung der Kristallfehler bei der Schneidenmethode viel schwerer gute Kristalle zu finden, als bei der ausgleichenden Braggschen Methode.

Die benutzte Röntgenröhre ist die schon früher gebrauchte und beschriebene Metallröhre mit Glühkathode und Porzellanisolator, die durch eine Quarzpumpe evakuiert wurde. Quecksilberdampf wurde durch Kühlung mit flüssiger Luft vollständig ferngehalten. An Stelle einer Akkumulatorenbatterie verwandte ich diesmal einen Heiztransformator, der den Glühstrom bequemer regulieren läßt. Als Hochspannungstransformator diente ein 50 cm-AEG-Induktor, der den Dauerbetrieb gut aushielt. Die Röhrenspannung betrug durchschnittlich 50 kV, die Röhrenstromstärke 10 bis 30 mA. Als Antikathodenmetall wurde Molybdän gewählt, das sich leider nicht auflöten läßt und daher nur als die ganze Antikathode bedeckendes Plättchen von $^3/_4$ mm Dicke lose aufgelegt werden konnte. Dies Plättchen wurde durch einen ringförmig gebogenen Streifen aus Molybdänblech festgehalten. Da das Molybdän nicht wie sonst üblich in Kupfer gefaßt war, so fällt eine Störung durch Kupferstrahlung vollkommen fort. Bekanntlich schlägt sich aus dem Glühfaden verdampfendes Wolfram auf der Antikathode nieder und es macht sich nach einiger Zeit das linienreiche Wolfram-*L*-Spektrum störend bemerkbar. Diese für die beabsichtigte Untersuchung unerwünschte Erscheinung trat bei meiner Röhre nur sehr gering auf. Der Grund hierfür ist dem großen Abstand der Antikathode von der Glühkathode zuzuschreiben, dann aber auch dem starken Glühen des lose aufliegenden Molybdänbleches während des Betriebes. Je nach dem Wärmekontakt des Molybdänbleches mit seiner gekühlten Unterlage konnte die Röhrenstromstärke nur auf eine bestimmte Höhe, meistens 15 mA gebracht werden, falls nicht eine Lichtbogenbildung eintreten soll. Die Reinheit des erzeugten Molybdänspektrums wurde durch Aufnahmen mit einem Kalkspatkristall geprüft. Zur Sicherheit wurde das Molybdänblech öfters durch Abkratzen seiner Oberfläche gereinigt.

Die eigentliche Untersuchung bestand aus einer größeren Anzahl von Aufnahmen des Molybdänspektrums in verschiedenen Ordnungen mit

kürzerer und längerer Belichtung. Falls ein Sekundärspektrum bei fehlerlosen Kristallen auftritt, mußte es sich auf der Platte bei genügender Variation der Anregungsbedingungen durch mehr oder weniger ausgeprägte Linien nachweisen lassen. Die ersten Aufnahmeversuche wurden mit Jodkali gemacht. Obwohl ich gut aussehende Jodkalikristalle verschiedener Herkunft mit natürlichen Flächen oder gespalten in den Spektrograph einsetzte, gelang es mir nicht, einen Kristall zu finden, der den Anforderungen der Schneidenmethode genügte. Die Molybdänlinien sind immer mehr oder weniger verwaschen und vielfach gewesen. Hierzu kommt, daß Jodkali sehr hygroskopisch ist und leicht zerfällt. Gute Kristalle fanden sich, wenn auch selten, bei Bromkali, das insofern vorzuziehen ist, als die Röhrenspannung für die eigentlichen Versuche nicht

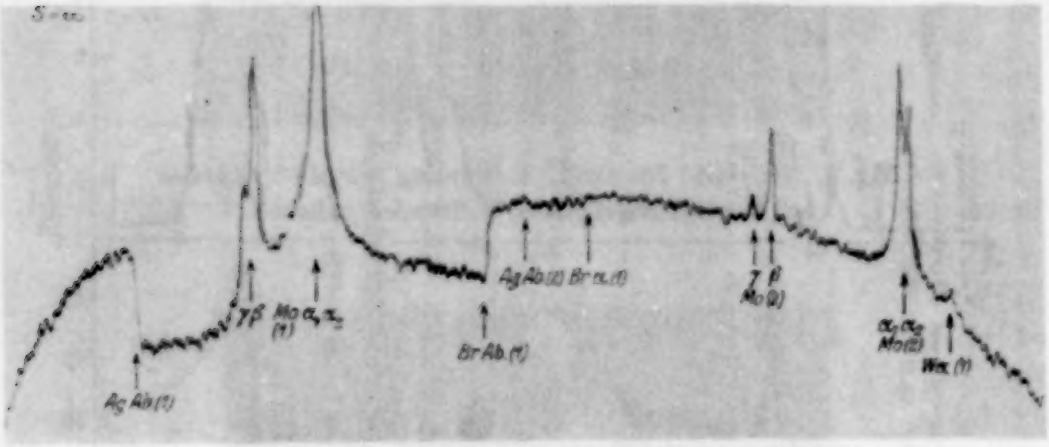


Fig. 1. Kristall: Bromkali, 1. bis 2. Ordnung des Mo-Spektrums auf Hauff-Röntgenplatte, $3^3/_4$ Stunden belichtet.

so hoch wie bei Jodkali zu sein braucht. Hinsichtlich der Linienschärfe konnte ich bei einigen Kristallen feststellen, daß diese besser ist als bei Kalkspat oder den sonst in der Röntgenspektroskopie gebräuchlichen Kristallen und jedenfalls dem stark absorbierenden Bromatom zuzuschreiben ist. Jedoch sind die Linien nur bei den ersten Aufnahmen scharf und werden wahrscheinlich infolge des Lufteinflusses auf den Kristall nach kurzem Gebrauch des Kristalls mehr oder weniger diffus. Ein Schutzüberzug mit Zaponlack wurde nicht vorgenommen, da meiner Erfahrung nach ein ungünstiger Einfluß auf die oberen wirksamsten Atomschichten zu befürchten ist. Ferner wurden Aufnahmen mit einem monoklinen Kristall von Kupferlasur gemacht, die ziemlich scharfe Linien aufweisen. Auf der Suche nach Kristallen, die ein Element zwischen Jod und Brom enthalten, fand ich in einem Vorrat von Rubidiumalaun einige gute, in

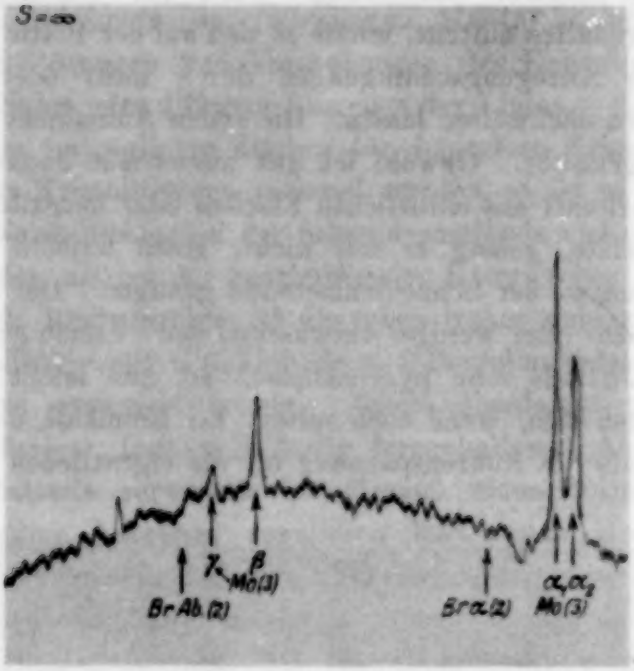


Fig. 2. Kristall: Bromkali, 3. Ordnung des Mo-Spektrums auf Hauff-Röntgenplatte, 2 Stunden belichtet.

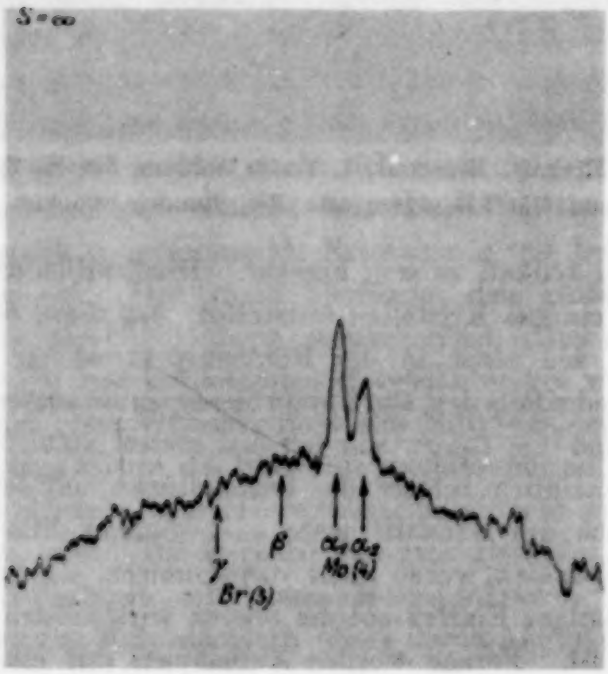


Fig. 3. Kristall: Bromkali, 4. Ordnung des Mo-Spektrums auf Hauff-Röntgenplatte, $1^3/_4$ Stunden belichtet.

Oktaedern gewachsene Kristalle. Leider ist die Intensitätsverteilung auf die verschiedenen Spektralordnungen bei den Alaunen nicht so günstig wie bei Steinsalz oder Bromkali. Nach Niggli[1]) verhalten sich bei den von Vegard und Schjelderup erforschten Alaunen die Intensitäten der verschiedenen Ordnungen an der (100) und (111) Fläche wie 1,7 : 19 : 30 : 11 : 22 : 13 : und 6,5 : 8 : 30 : 11 : 18 : 28, was ich bei Rubidiumalaun für die zweite, dritte und vierte Ordnung und der (111) Fläche qualitativ bestätigt fand. Die Gitterkonstante der (111) Fläche wurde zu $d = 7{,}056$ Å ermittelt. Alle aus dem Vorrat herausgesuchten Kristalle ergaben scharfe Linien und zeigten sich luftbeständig. Die

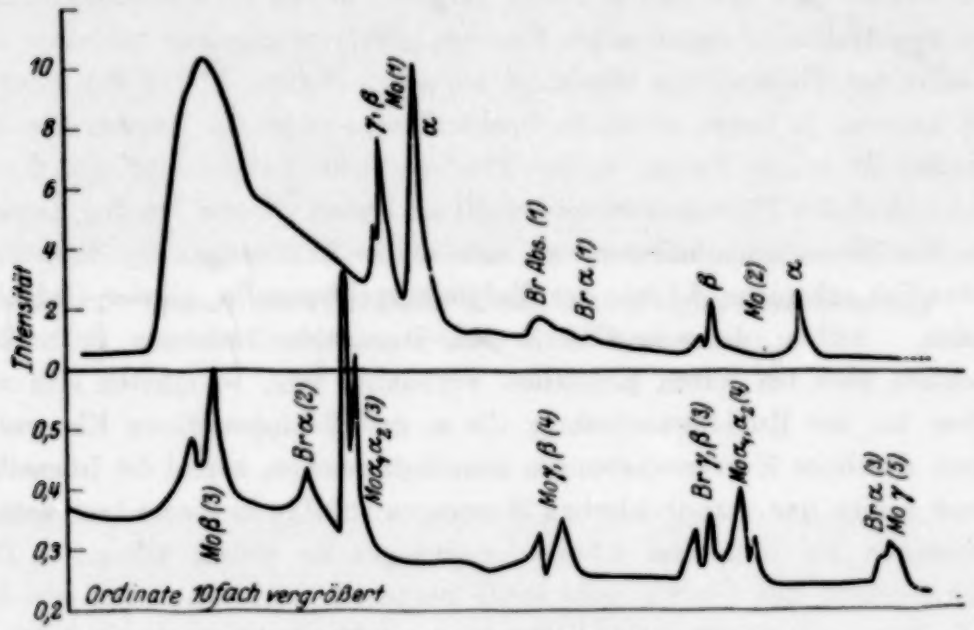


Fig. 4. Kristall: Bromkali.
Messungen mit Ionisationsspektrometer von Allison und Duane.

Luftbeständigkeit ist offenbar eine wesentliche Bedingung für dauernd scharfe Linien. Nach Erscheinungen der letzten, diesbezüglichen Arbeit von Duane und Mitarbeitern[2]) scheint mir die Untersuchung anderer Kristalle bzw. Elemente zwecklos zu sein. Obwohl eine große Anzahl von Aufnahmen mit Bromkali, Rubidiumalaun und Kupferlasur gemacht wurden, bei denen die Anregung unter einem mehr oder weniger großen Bereich des Einfallswinkels stattfand, zeigt keine trotz mehrstündiger Belichtung bei hoher Belastung der Röntgenröhre auch nur die geringste Andeutung des von Clark und Duane beobachteten Sekundärspektrums.

[1]) Niggli, Phys. ZS. **19**, 225, 1918.
[2]) A. a. O.

Dagegen macht sich die Absorptionskante der betreffenden Elemente durch den schon früher beschriebenen Intensitätssprung des kontinuierlichen Spektrums deutlich bemerkbar.

Wegen der hohen Empfindlichkeit des Mollschen Registrierphotometers für geringe Schwärzungen wurden mehrere der besten Aufnahmen registriert. In einige ausgewählte und hier reproduzierte Kurven ist die berechnete Lage der Sekundärlinien eingetragen. Aus dem Intensitätsverlauf des kontinuierlichen Spektrums kann der Bereich des aufgenommenen Glanzwinkels erkannt werden. Die feinen Intensitätsschwankungen des kontinuierlichen Untergrundes werden durch das Plattenkorn hervorgerufen[1]). Durch Vergleich der an verschiedenen Stellen der Spektrallinien registrierten Kurven konnte wenigstens subjektiv der Einfluß des Plattenkorns eliminiert werden. Einige, kleine Erhebungen der Kurven, in denen schwache Spektrallinien vermutet werden können, wurden als lokale Fehler in der Plattenschicht festgestellt. Die Empfindlichkeit des Photometers wird wohl am besten erkannt bei den Kurven der Rubidiumalaunaufnahmen, wo sich kleine Erhebungen für die außerordentlich schwache β-Linie des Molybdänspektrums in vierter Ordnung finden. Sollten die von Clark und Duane beobachteten Sekundärspektren auch bei guten Kristallen vorhanden sein, so müßten sich vor allem bei der Rubidiumaufnahme die α- und β-Linien dieses Elementes durch deutliche Kurvenerhebungen kenntlich machen, zumal die Intensität dieser Linien den amerikanischen Messungen zufolge in einem bestimmten Verhältnis zur Höhe des Absorptionsprunges zu stehen scheint. Die Nichtexistenz des Efektes geht wohl am besten und sichersten aus den Aufnahmen mit Bromkali in dritter und vierter Ordnung des Molybdänspektrums hervor. In der von Allison und Duane[2]) gemessenen Kurve, die zum Vergleich mit abgebildet ist, haben die betreffenden Bromlinien eine nur wenig geringere Intensität als die Molybdänlinien. Aus meinen Aufnahmen ergibt sich nicht die geringste Andeutung für die Bromlinien, trotzdem die Röhrenspannung verschiedentlich bis auf 60 kV gesteigert wurde, um gleiche Anregungsbedingungen wie bei den Messungen von Allison und Duane zu haben, die mit 63 kV bei 2 mA arbeiteten. Wenn speziell diese amerikanischen Messungen mit sogenannter innerer Reflexion an den Gitterebenen des Bromkalis ausgeführt wurden, so glaube

---

[1]) Reproduktionsplatten (Agfa) besitzen hohe Empfindlichkeit für Röntgenstrahlen und sind wegen ihres feineren Plattenkornes bei röntgenspektrographischen Untersuchungen vorzuziehen.

[2]) S. K. Allison und W. Duane, Proc. Nat. Acad. Amer. **10**, 298—302, 1924.

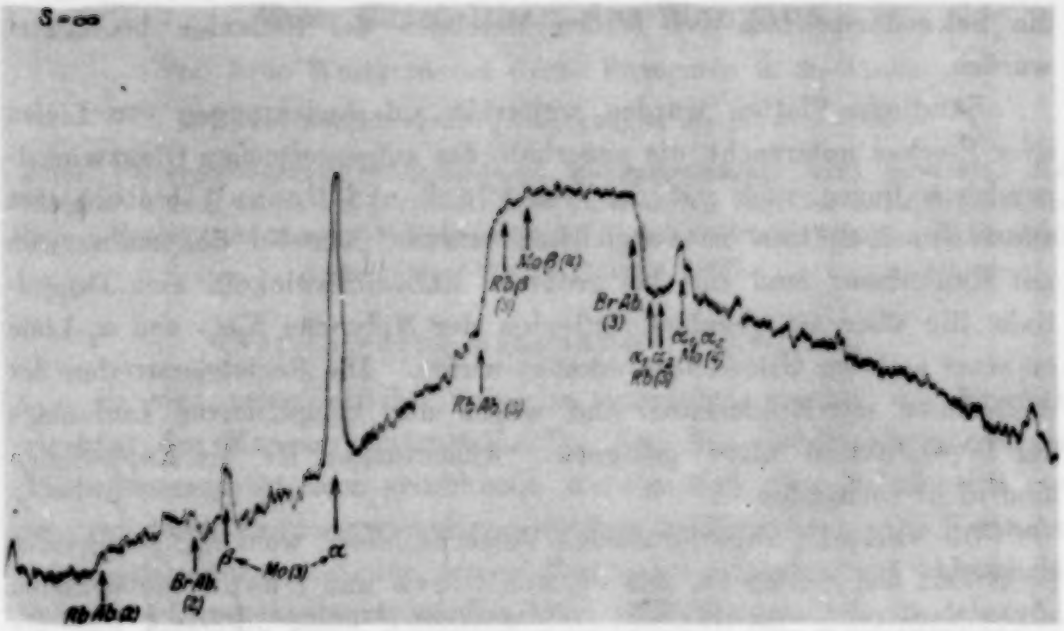


Fig. 5. Kristall: Rubidiumalaun, 3. und 4. Ordnung des Mo-Spektrums auf Hauff-Röntgenplatte, 6 Stunden belichtet.

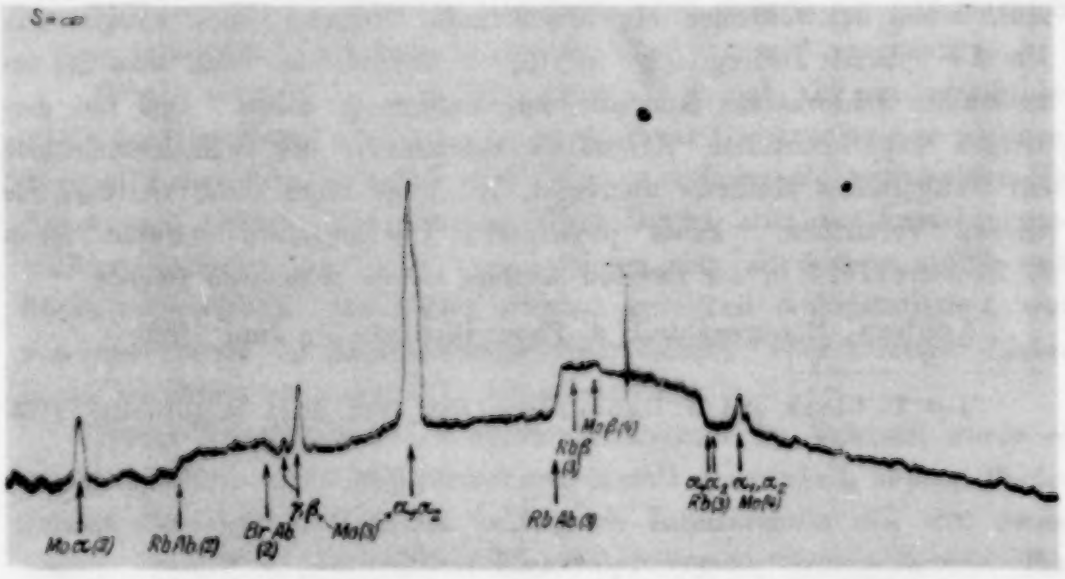


Fig. 6. Kristall: Rubidiumalaun, 3. und 4. Ordnung des Mo-Spektrums auf Agfa-Reproduktionsplatte, 3 Stunden belichtet.
(Feineres Plattenkorn!)

ich auf Grund gewisser Überlegungen keinen wesentlichen Unterschied gegenüber der Methode der äußeren Reflexion feststellen zu können, da die Sekundärspektren bei beiden Methoden der Reflexion beobachtet wurden.

Sämtliche Platten wurden weiterhin auf Andeutungen von Linien oder Flecken untersucht, die außerhalb des aufgenommenen Glanzwinkelbereiches liegen und mit den von Clark und Duane[1]) beobachteten anormalen X-Spitzen zu vergleichen wären. Nur bei den Aufnahmen mit Kupferlasur fand sich bei größeren Reflexionswinkeln eine Doppellinie, die aber als reguläre Reflexion der Molybdän $K\alpha_1$- und α_2-Linie an einer anderen Gitterebene erkannt wurde. Die Registrierstreifen der Aufnahmen mit Kupferlasur sind wegen der komplizierten Linienlage zur Reproduktion nicht geeignet. Andeutungen für die Kupferlinien sind nicht vorhanden.

Die vorläufig abgeschlossenen Versuche lassen wohl mit genügender Sicherheit den Schluß zu, daß die von Clark und Duane beobachteten Sekundärspektren bei fehlerlosen Kristallen nicht auftreten und die von Kossel gegebene Erklärung nicht zutrifft, wenigstens nicht hinsichtlich der Intensität der Spektren. Inwieweit sie nach den neueren Beobachtungen von Duane u. a. durch Fehler des Kristalls erklärt werden können, soll hier nicht besprochen werden. Es kann jedenfalls kein Zufall sein, wenn mit großer Präzision Wellenlängen gemessen werden, die z. B. denen der Jodlinien bis in die fünfte Ordnung genau entsprechen. Um die näheren Bedingungen hierfür zu nntersuchen, muß man die betreffenden fehlerhaften Kristalle zur Verfügung haben. Daß bei derartigen experimentellen Kristalluntersuchungen die Schneidenmethode der Braggschen Methode überlegen ist, folgt wohl ohne weiteres aus meinen Versuchen. Diese prinzipielle Überlegenheit erwähnt schon A. Sommerfeld in der zweiten Auflage seines bekannten Buches.

Aachen, Röntgenabteil. d. Phys. Instituts, im Juni 1925.

---

[1]) G. L. Clark und W. Duane, Proc. Nat. Acad. Amer. **9**, 131—135, 1923.

Zum Kristallbau des Mangans.

Von **Arne Westgren** und **Gösta Phragmén** in Stockholm.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1925.)

Durch Pulverphotogramme verschiedener Manganpräparate wird bewiesen, daß Mangan in zwei kubischen Modifikationen verwickelter Struktur auftritt. Elektrolytisch ausgefälltes Mangan hat eine allseitig flächenzentrierte tetragonale Struktur mit dem Achsenverhältnis 0,937.

Verschiedene Manganmodifikationen.

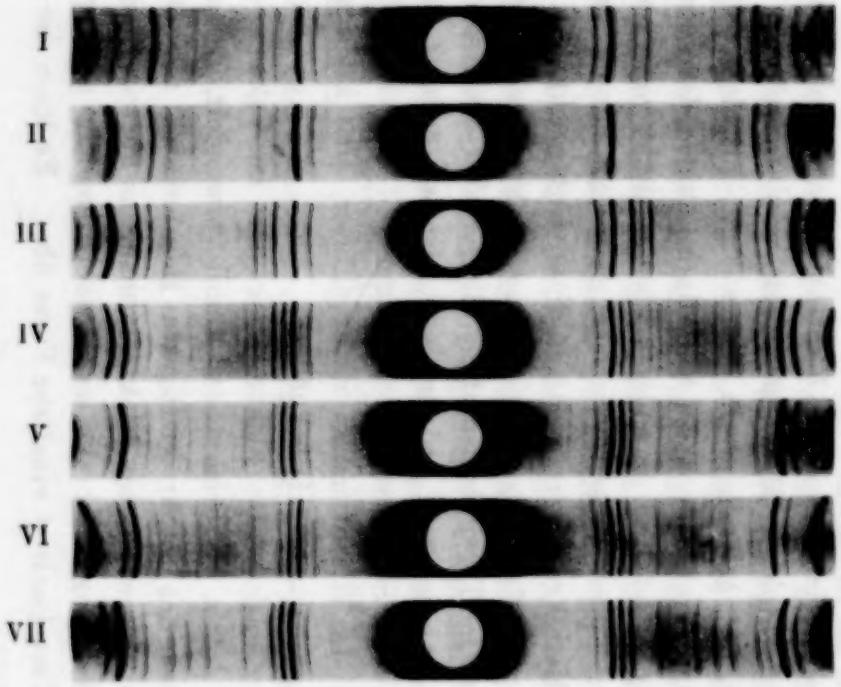
Es sind schon etliche Versuche ausgeführt worden, die Kristallstruktur des Mangans festzustellen[1]). Aus den dabei aufgenommenen Photogrammen ist auch geschlossen worden, daß dies Metall sich von anderen durch einen verwickelteren Aufbau unterscheidet. Die Versuche, seine Kristallform zu finden, waren aber bisher erfolglos, was wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden kann, daß Mangan, wie im folgenden gezeigt werden wird, in mehreren Modifikationen auftritt, die oft in Mischung miteinander vorkommen.

In Fig. 1 sind einige mit Cr-*K*-Strahlung aufgenommene Pulverphotogramme verschiedener Manganpräparate wiedergegeben. Wie aus ihnen ersichtlich ist, hat man es in diesem Falle mit nicht weniger als drei verschiedenen Strukturtypen zu tun, die in einigen der untersuchten Proben rein ausgebildet sind, in anderen aber gemischt vorkommen.

Frisch ausgefälltes Elektrolytmangan hat sich als ein verhältnismäßig duktiles Metall erwiesen; es lag zu dieser Untersuchung in weichen, dünnen Blechen vor. Es ergab auch ein ganz einfaches Röntgenogramm (I). Schon nach vierzehn Tagen hatten diese Bleche aber das Aussehen verwelkten Laubes angenommen und erwiesen sich als äußerst spröde und leicht zerbrechlich. Sie waren offenbar zum Teil umkristallisiert, was sich auch durch das Hinzukommen neuer diffuser, aber kräftiger Linien in seinem Röntgenogramm (II) bekundete.

Durch Umschmelzen des Elektrolytmangans im Vakuum wurde es in ein sprödes, leicht pulverisierbares Metall verwandelt, dessen Photogramm (III) bezüglich seiner kräftigsten Interferenzen mit den neuen Linien des halb umgewandelten Elektrolytmangans übereinstimmte. Das duktile Elektrolytmangan ist also nicht stabil, sondern geht spontan in die durch das Umschmelzen erhaltene Form über. Es kann die Möglich-

[1]) E. C. Bain, Chem. and Met. Eng. **28**, 21, 1923.



I Elektrolytmangan (γ-Mn?), kurz nach der Herstellung.

II Elektrolytmangan, 14 Tage nach der Herstellung. Zum Teil in α-Mn umgewandelt.

III Vakuumgeschmolzenes Elektrolytmangan. α-Mn.

IV Aluminothermisches Mangan (J. M.). α- und β-Mn.

V Aluminothermisches Mangan (J. M.) von 1000° in Wasser abgeschreckt. β-Mn.

VI Aluminothermisches Mangan (K). β-Mn.

VII Aluminothermisches Mangan (J. M.) mit 5 Proz. Silicium legiert. β-Mn.

Fig. 1. Pulverphotogramme verschiedener Manganpräparate. Durchmesser des Filmzylinders: 5,5 cm. Länge der Originalbilder: 15,3 cm. Cr-K-Strahlung.

keit nicht als ausgeschlossen angesehen werden, daß das elektrolytisch abgeschiedene Manganpräparat ein Hydrid ist, wenngleich dies aus unten anzugebenden Gründen unwahrscheinlich sein dürfte. Diese Kristallart wird im folgenden als γ-Mangan bezeichnet.

Aluminothermisches Mangan geringen Aluminiumgehalts, wie z. B. ein vakuumdestilliertes Präparat (99,5 Proz. Mn), das uns gütigst von Dr. Marie Gayler, Teddington, zur Verfügung gestellt wurde, erzeugte Interferenzbilder, die mit demjenigen des vakuumgeschmolzenen Elektrolytmangans genau übereinstimmten. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß Produkte dieser Art die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Modifikation dss reinen Mangans darstellen. Sie wird im folgenden α-Mangan genannt.

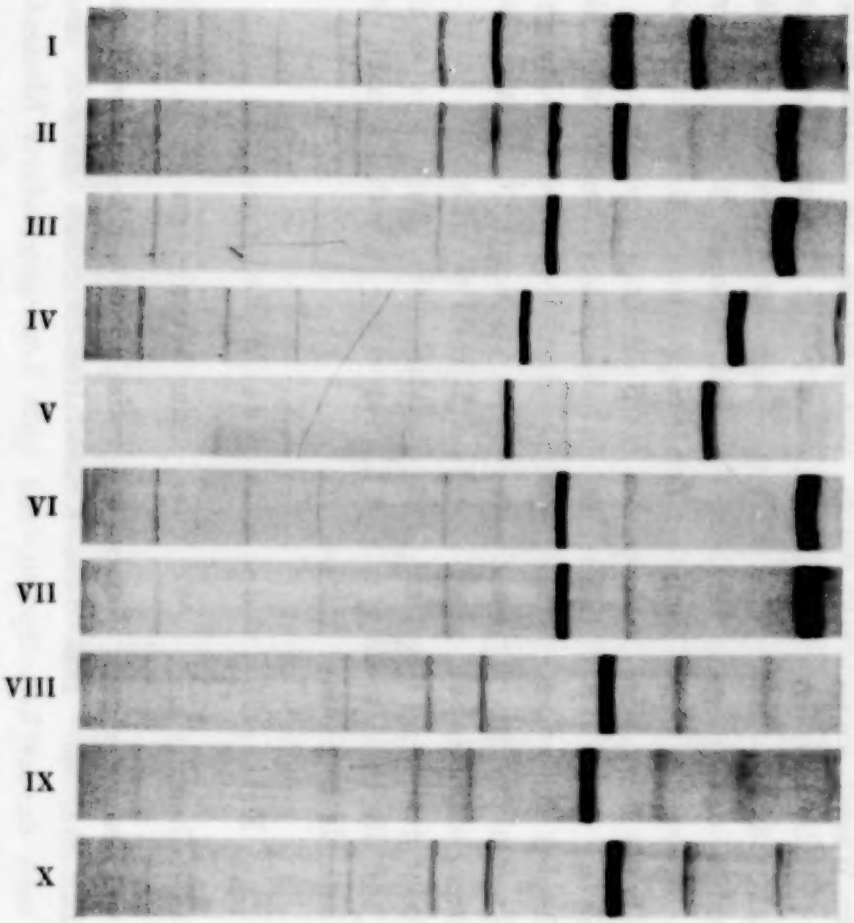
Durch Reduktion mit Aluminium oder Magnesium hergestellte Manganpräparate, die einige Prozente der Reduktionsmittel mit enthielten, ergaben Photogramme einer dritten Art. Im Interferenzbild (IV) eines technischen Manganpräparats [im folgenden als Mangan (J. M.) bezeichnet] wurden die Linien dieses letzterwähnten Strukturtypus in Mischung mit denjenigen des α-Mangans wiedergefunden. Wenn dieses Produkt von 1000^0 in Wasser abgeschreckt wurde, verschwanden aus seinem Photogramm (V) die Interferenzen des α-Mangans völlig. Es ist daher wahrscheinlich, daß diese dritte Kristallart eine bei höherer Temperatur stabile Modifikation des Mangans darstellt, die, mit geringen Mengen anderer Metalle legiert, bis zu gewöhnlicher Temperatur leicht unterkühlt werden kann. Diese Form wird im folgenden als β-Mangan bezeichnet.

Die α- und die β-Modifikation sind beide hart und spröde; sie unterscheiden sich jedoch ganz ausgesprochen durch ihren Bruch. α-Mangan hat einen feinkörnigen, matten Bruch, während β-Mangan etwa wie Glas mit glatten, unregelmäßig gewölbten Bruchflächen zerbricht.

Leider gelang es uns nicht, Einzelkristalle der Manganarten zu erhalten, und die Untersuchung mußte deswegen auf Aufnahmen nach der Pulvermethode beschränkt werden.

Kristallform des α- und des β-Mangans.

Den Reihen der $\sin^2 \frac{\Theta}{2}$-Werte (Θ = der Abbeugungswinkel), sowohl des α- wie des β-Mangans, konnten quadratische Formen kubischen Typus zugeordnet werden. Daß diese Kristallarten wirklich kubisch sind, dürfte auch daraus hervorgehen, daß feste Lösungen anderer Elemente, wie Aluminium, Eisen, Silicium oder Kohlenstoff, in Mangan Photogramme



I Vakuumdestilliertes Mangan. α-Mn.

II Aluminothermisches Mangan (J. M.). α- und β-Mn.

III Aluminothermisches Mangan (J. M.) von 1000° in Wasser abgeschreckt. β-Mn.

IV Aluminothermisches Mangan (K) Probe I. β-Mn.

V Aluminothermisches Mangan (K) Probe II. β-Mn.

VI Mangan (J. M.) mit 5 Proz. Silicium legiert. β-Mn.

VII Mangan (J. M.) mit 20 Proz. Eisen legiert. β-Mn.

VIII Mangan (J. M.) mit 20 Proz. Eisen und 0,7 Proz. Kohlenstoff legiert. α-Mn.

IX Mangan (J. M.) mit etwa 1 Proz. Kohlenstoff legiert. α-Mn.

X Vakuumdestilliertes Mangan. α-Mn.

Fig. 2. Pulverphotogramme verschiedener Manganpräparate. Cr-*K*-Strahlung.

ergeben, die denen des α- oder β-Mangans ganz ähnlich sind, nur mit dem Unterschied, daß ihre sämtlichen Linien gleichmäßig verschoben sind. Durch das Eintreten fremder Atome in das Gitter wird dieses ganz gleichmäßig vergrößert oder verkleinert, ein Zeichen dafür, daß es nur einen Parameter besitzt [1]).

Diese Verschiebung der Linien läßt sich bei einem Vergleich der Photogramme V, VI und VII der Fig. 1 wahrnehmen und ist noch deutlicher in den genaueren. nach dem Bohlin-Seemannschen Fokusierungsprinzip aufgenommenen Photogrammen der Fig. 2 zu sehen. Die Interferenzbilder III bis VII (Fig. 2) zeigen die erwähnte Verschiebung der Linien in den Photogrammen vom β-Mangantypus, während die Bilder VIII bis X denselben Effekt der α-Manganinterferenzen wiedergeben.

Eine genaue Bestimmung der Θ-Werte der Interferenzen wurde durch Anwendung dreier nach dem Fokusierungsprinzip gebauter Kameras erzielt. Eine Kamera umfaßte das Winkelgebiet 33 bis 61°, eine andere 58 bis 117° und eine dritte 95 bis 162°. Die $\sin^2\frac{\Theta}{2}$-Werte nebst den ihnen zugeordneten Indizesquadratsummen (Σh^2) sowie Angaben über Strahlungsart (K_{α_1}, K_{α_2} oder K_β) und geschätzte Intensität (I) der Interferenzen in einigen typischen Photogrammen finden sich in den folgenden Tabellen. s. s. bedeutet sehr schwach, s. schwach, m. mittel, st. stark und s. st. sehr stark.

Die Röntgendaten des vakuumdestillierten Mangans sowie die eines mit etwa 1 Proz. Kohlenstoff legierten Mangans (J. M.) sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die $\sin^2\frac{\Theta}{2}$-Werte des ersteren stimmen mit denjenigen des vakuumgeschmolzenen Elektrolytmangans genau überein. Das kohlenstoffhaltige Präparat erwies sich im Mikroskop als zweiphasig; es war also an Kohlenstoff übersättigt und bestand zum Teil offenbar aus einem Mangancarbid. Außer den in der Tabelle aufgeführten Interferenzen enthielt sein Photogramm auch einige diesem Carbid entsprechende Linien.

Die Auswertung des gemischten Photogramms vom Mangan (J. M.) hat die in Tabelle 2 enthaltenen Werte ergeben. Wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, fallen einige Interferenzen der α- und der β-Phase dieser Präparate genau zusammen. Dies läßt sich auch bei einem Vergleich der Photogramme I bis III der Fig. 2 deutlich wahrnehmen. Die von den beiden Phasen herrührenden K_α-Linien des Photogramms II sind

[1]) Vgl. Westgren und Phragmén, Phil. Mag. (6) **50**, 311, Juli 1925.

Tabelle 1. Pulverphotogramme zweier α-Manganpräparate.

I	Σh^2	Strahlung	Vakuumdestilliertes Mangan		Aluminothermisches Mangan mit 1 Proz. Kohlenstoff legiert	
			$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$	$\frac{\sin^2\frac{\vartheta}{2}}{\Sigma h^2}$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$	$\frac{\sin^2\frac{\vartheta}{2}}{\Sigma h^2}$
s. . . .	6	α	0,099	0,01650	0,096	0,01600
s. . . .	8	α	0,1315	0,01644	0,129	0,01613
s. s. . .	10	α	0,1645	0,01645	—	—
s. . . .	12	α	0,1985	0,01654	—	—
s. . . .	13	α	0,214	0,01646	0,209	0,01609
s. . . .	16	β	0,219	0,01369	—	—
s. . . .	14	α	0,231	0,01650	0,2265	0,01618
m. . . .	18	β	0,2465	0,01370	0,2425	0,01347
s. . . .	16	α	0,264	0,01650	0,260	0,01625
st. . . .	18	α	0,297	0,01650	0,292	0,01622
s. s. . .	22	β	0,3015	0,01370	0,2975	0,01352
s. s. . .	24	β	0,329	0,01371	0,3235	0,01348
s. . . .	26	β	0,356	0,01369	0,3505	0,01349
st. . . .	22	α	0,362	0,01645	0,358	0,01614
m. . . .	24	α	0,396	0,01650	0,3905	0,01619
st. . . .	26	α	0,430	0,01654	0,4225	0,01625
s.	30	α	0,496	0,01653	0,4875	0,01625
s.	34	α	0,5615	0,01651	—	—
s.	36	α_1	0,5935	0,01649	0,586	0,01628
s.	36	α_2	0,5945	0,01651	—	—
s.	38	α_1	0,6255	0,01646	—	—
s. s. . .	38	α_2	0,6275	0,01651	—	—
s.	48	β	0,6565	0,01367	0,648	0,01350
s.	50	β	0,6845	0,01369	0,676	0,01352
m. . . .	44	α_1	0,727	0,01652	0,718	0,01632
s.	44	α_2	0,7295	0,01658	—	—
st. . . .	54	β	0,7395	0,01369	0,729	0,01350
s.	46	α_1	0,760	0,01652	—	—
s. s. . . .	46	α_2	0,763	0,01659	—	—
s.	56	β	0,767	0,01369	—	—
st. . . .	48	α_1	0,792	0,01650	0,7835	0,01632
m. . . .	48	α_2	0,795	0,01656	—	—
st. . . .	50	α_1	0,825	0,01650	0,8145	0,01629
m. . . .	50	α_2	0,828	0,01656	—	—
s.	62	β	0,8485	0,01368	—	—
s. st. . .	54	α_1	0,891	0,01650	0,879	0,01628
st. . . .	54	α_2	0,894	0,01656	—	—
st. . . .	56	α_1	0,924	0,01650	0,912	0,01629
m. . . .	56	α_2	0,9275	0,01656	—	—
m. . . .	58	α_1	0,958	0,01652	0,946	0,01631
s.	58	α_2	0,961	0,01657	—	—

nicht verwischt, sondern wie die anderen K_α-Linien ganz scharf in Dublette aufgelöst. Die Parameter der beiden Kristallarten stehen also in einem einfachen Verhältnis zueinander; wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, ist die Konstante der quadratischen Form der β-Phase genau doppelt so groß wie die der α-Phase.

Tabelle 2. Pulverphotogramm des Mangans (J. M.).
β-Mangan, zum Teil in α-Mangan umgewandelt.

I	α-Mangan				β-Mangan			
	Σh^2	Strahlung	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$	$\frac{\sin^2\frac{\vartheta}{2}}{\Sigma h^2}$	Σh^2	Strahlung	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$	$\frac{\sin^2\frac{\vartheta}{2}}{\Sigma h^2}$
s. . . .	6	α	0,099	0,01650	3	α	0,099	0,03300
s. . . .	8	α	0,132	0,01650	—	—	—	—
s. . . .	10	α	0,164	0,01640	5	α	0,164	0,03280
s. . . .	12	α	0,1985	0,01654	—	—	—	—
s. . . .	13?	α	0,2125	0,01635	—	—	—	—
s. . . .	16?	β	0,218	0,01363	—	—	—	—
s. s. . .	14	α	0,2305	0,01643	—	—	—	—
m. . . .	18	β	0,246	0,01367	9	β	0,246	0,02733
s. . . .	16	α	0,2635	0,01647	—	—	—	—
s. . . .	—	—	—	—	10	β	0,2735	0,02735
st. . . .	18	α	0,297	0,01650	9	α	0,297	0,03300
m. . . .	24	β	0,330	0,01375	10	α	0,330	0,03300
m. . . .	22	α	0,362	0,01646	11	α	0,362	0,03291
s. . . .	24	α	0,396	0,01650	—	—	—	—
s. . . .	—	—	—	—	14	α	0,462	0,03304
s. . . .	34	α	0,5605	0,01650	17	α	0,5605	0,03297
s. . . .	36	α	0,593	0,01648	18	α	0,593	0,03299
s. s. . .	44	β	0,600	0,01363	22	β	0,600	0,02727
s. . . .	38	α_1	0,625	0,01645	—	—	—	—
s. . . .	38	α_2	0,628	0,01653	—	—	—	—
m. . . .	—	—	—	—	20	α	0,6595	0,03298
s. s. . .	50	β	0,685	0,01370	25	β	0,685	0,02740
s. . . .	—	—	—	—	26	β	0,712	0,02739
m. . . .	44	α_1	0,725	0,01648	22	α_1	0,725	0,03295
s. . . .	44	α_2	0,7285	0,01656	22	α_2	0,7285	0,03311
m. . . .	54	β	0,739	0,01368	27	β	0,739	0,02737
st. . . .	48	α	0,793	0,01652	29	β	0,793	0,02735
st. . . .	50	α_1	0,824	0,01648	25	α_1	0,824	0,03296
st. . . .	50	α_2	0,827	0,01654	25	α_2	0,827	0,03308
st. . . .	—	—	—	—	26	α_1	0,857	0,03296
m. . . .	—	—	—	—	26	α_2	0,860	0,03308
s. st. . .	54	α_1	0,890	0,01648	27	α_1	0,890	0,03296
st. . . .	54	α_2	0,8935	0,01655	27	α_2	0,8935	0,03310
st. . . .	56	α_1	0,9225	0,01647	—	—	—	—
m. . . .	56	α_2	0,926	0,01654	—	—	—	—
s. st. . .	58	α_1	0,956	0,01648	29	α_1	0,956	0,03297
st. . . .	58	α_2	0,9595	0,01654	29	α_2	0,9595	0,03309

Tabelle 3 enthält die Röntgendaten der festen Lösungen von Eisen und von Aluminium in β-Mangan.

In Tabelle 4 sind die Endergebnisse der röntgenographischen Untersuchung der α- und β-Manganpräparate mit Angaben über ihre chemische Zusammensetzung und Dichte zusammengestellt. Der Berechnung der Länge der Elementarkubuskante a sind die folgenden Wellenlängenwerte der Cr-K-Strahlung zugrunde gelegt; $K_{\alpha_1} = 2{,}285$ Å, $K_{\alpha_2} = 2{,}289$ Å

Tabelle 3. Pulverphotogramme eisen- und aluminiumhaltiger β-Manganpräparate.

I	Σh^2	Strahlung	Mangan (J. M.) mit 20 Proz. Fe		Mangan (K.) mit 5,5 Proz. Al	
			$\sin^2\frac{\Theta}{2}$	$\frac{\sin^2\frac{\Theta}{2}}{\Sigma h^2}$	$\sin^2\frac{\Theta}{2}$	$\frac{\sin^2\frac{\Theta}{2}}{\Sigma h^2}$
s. s. . . .	3	α	0,099	0,03300	0,097	0,03233
s.	5	β	0,137	0,02740	0,134	0,02680
m. . . .	5	α	0,166	0,03300	0,162	0,03240
s. s. . . .	?	—	0,1995	—	—	—
s.	?	—	0,214	—	0,2095	—
s.	?	—	0,2375	—	0,233	—
st. . . .	9	β	0,2495	0,02761	0,2425	0,02694
m. . . .	10	β	0,278	0,02780	0,269	0,02690
st. . . .	9	α	0,301	0,03344	0,2925	0,03250
s.	11	β	0,3055	0,02777	0,297	0,02700
st. . . .	10	α	0,3345	0,03345	0,325	0,03250
st. . . .	11	α	0,368	0,03345	0,3565	0,03241
s.	14	β	0,387	0,02765	0,377	0,02700
s.	13	α	0,434	0,03338	0,422	0,03246
st. . . .	14	α	0,468	0,03343	0,455	0,03250
s.	18	β	0,499	0,02772	—	—
s.	20	β	0,553	0,02765	0,538	0,02690
s.	17	α_1	0,565	0,03324	0,5515	0,03248
s. s. . . .	17	α_2	0,5665	0,03332	0,553	0,03253
m. . . .	18	α_1	0,5985	0,03325	0,582	0,03233
s.	18	α_2	0,5995	0,03331	0,585	0,03250
m. . . .	20	α_1	0,665	0,03325	0,6475	0,03237
s.	20	α_2	0,667	0,03325	0,6505	0,03252
m. . . .	26	β	0,718	0,02762	0,700	0,02692
s.	22	α_1	0,7325	0,03329	0,714	0,03245
s. s. . . .	22	α_2	0,735	0,03341	0,717	0,03259
s.	27	β	0,7455	0,02761	0,727	0,02692
m. . . .	29	β	0,800	0,02759	0,781	0,02693
s.	30	β	0,8275	0,02758	—	—
s.	25	α_1	0,8315	0,03326	0,8075	0,03230
s. s. . . .	25	α_2	0,835	0,03340	0,8105	0,03242
s. st. . .	26	α_1	0,8645	0,03325	0,843	0,03242
st. . . .	26	α_2	0,868	0,03338	0,846	0,03253
m. . . .	27	α_1	0,8975	0,03324	0,675	0,03241
s.	27	α_2	0,901	0,03337	0,8785	0,03254
s. st. . .	29	α_1	0,965	0,03328	0,941	0,03245
st. . . .	29	α_2	0,968	0,03339	0,9445	0,03257
s.	36	β	—	—	0,9685	0,02690
m. . . .	30	α_1	—	—	0,972	0,03240

und $K_\beta = 2{,}080$ Å. Zur Ermittlung von a sind nur die mittels der Kamera des äußersten Winkelgebiets gemessenen $\sin^2\frac{\Theta}{2}$-Werte, die die genauesten sind, benutzt worden.

Tabelle 4.
Ergebnisse der Analyse der α- und β- Manganpräparate.

Manganpräparat	Mn-Modifikation	a in Å	Dichte	Durchschnittliches Atomgewicht	Anzahl der Atome im Elementarkubus
Vakuumgeschmolzenes Elektrolytmangan	α	8,894			
Vakuumdestilliertes Mangan (99,5 Proz. Mn)	α	8,894			
Mangan (J. M.), 0,4 Proz. Al; 1,3 Proz. Fe; 1,4 Proz. Si . . .	α	8,900	7,19	54,53	56,33
	+				
	β	6,293			19,92
Mangan (J. M.), von 1000° in Wasser abgeschreckt	β	6,293	7,19	54,53	19,92
Mangan (J. M.), mit 5 Proz. Si legiert	β	6,261	6,97	51,58	20,10
Mangan (J. M.), mit 20 Proz. Fe legiert	β	6,263	7,28	54,37	19,94
Mangan (J. M.), mit 20 Proz. Fe und 0,7 Proz. C legiert. Enthält auch Carbidphase . . .	α	8,914	7,37		
Mangan (K), 5,5 Proz. Al; 1,5 Proz. Fe; 1,0 Proz. Si . . .	β	6,347	6,64	51,52	19,97
Mangan, mit Mg reduziert . . .	β	6,298			
Mangan (J. M.), mit 1 Proz. C legiert. Enthält auch Carbidphase	α	8,960	7,18		
Ferromangan affiné. 1,3 Proz. Si; 0,7 Proz. C; 17,0 Proz. Fe. Enthält auch Carbidphase . . .	α	8,910	7,43		

Die Proben des vakuumgeschmolzenen Elektrolytmangans sowie die des vakuumdestillierten Metalles waren zu winzig und porös, um eine zuverlässige Bestimmung ihrer Dichte zu gestatten. Die Feststellung der Atomzahl im Elementarkubus mußte deswegen an den anderen Präparaten durchgeführt werden. Es ist dabei die Annahme gemacht worden, daß die in den Manganpräparaten enthaltenen Atome von Aluminium, Eisen und Silicium als Substituenten in das Mangangitter eingehen. Daß diese Annahme berechtigt ist, geht aus dem Umstand hervor, daß die Gitterdimensionen von den fremden Atomen genau in der Weise verändert werden, wie nach ihrer relativen Größen erwartet werden kann. Die großen Aluminiumatome vergrößern das Gitter erheblich, während die kleineren Eisen- und Silicimumatome es vermindern.

Eine Ausnahme von dieser Regel macht jedoch Kohlenstoff, der trotz der geringen Größe seiner Atome bei Auflösung in Mangan das

Mangangitter vergrößert. Gleichzeitig vermehrt sich aber auch die Dichte. Aus diesen beiden Umständen kann geschlossen werden, daß Kohlenstoff sich in Mangan in derselben Weise wie in γ-Eisen auflöst, d. h. nicht durch Substitution der Metallatome, sondern durch Eindringen in das Gitter zwischen sie [1]).

Für diejenigen Manganpräparate, die nur substituierende Fremdatome enthalten, ist ein durchschnittliches Atomgewicht der in ihrem Gitter vorkommenden Atome berechnet worden, wodurch die Atomzahl im Elementarkubus hat ermittelt werden können. Es ergeben sich daraus für α-Mangan 56 Atome und für β-Mangan 20 Atome.

In den Photogrammen der letzteren Modifikation finden sich einige schwache, wenig abgebeugte Interferenzen, die in der Tabelle 3 mit Fragezeichen versehen worden sind. Ob diese Linien wirklich von β-Mangan, oder ob sie von irgend einer Verunreinigung, wie Oxyd u. dgl., herrühren, ist schwer zu entscheiden. Die erste Annahme ist nicht ganz unwahrscheinlich, denn es scheint, als ob die fraglichen Interferenzlinien sich ebenso wie die anderen Intereferenzen entsprechend dem Gehalt an Aluminium, Eisen oder Silizium verschieben; tatsächlich können sie einer quadratischen Form zugeordnet werden, deren Konstante viermal so klein ist, wie die in den Tabellen 2 und 3 angeführte. Demgemäß sollte der Gitterparameter des β-Mangans doppelt so groß sein wie in der Tabelle 4 angegeben, und statt 20 sollte der Elementarkubus 160 Atome enthalten. Ob diese Möglichkeit der Wirklichkeit entspricht dürfte nur durch Untersuchung von Einzelkristallen entschieden werden können.

Unter der Voraussetzung, daß die in der Tabelle 4 angegebenen Gitterdimensionen und Atomkonzentrationen richtig sind, berechnet sich die Dichte des reinen α-Mangans zu 7,21 und die des reinen β-Mangans (auf gewöhnliche Temperatur unterkühlt) zu 7,29.

Struktur des γ-Mangans.

Das Photogramm des Elektrolytmangans ist mit einem allseitig flächenzentrierten tetragonalen Elementarparallelepiped vereinbar. Die unter dieser Annahme aus seinen Röntgenogrammen berechneten Daten

---

[1]) Westgren und Phragmén, Journ. Iron Steel Inst. **109**, 159, 1924.

sind in Tabelle 5 zusamengestellt. Die quadratische Form des γ-Mangans ist für K_α

$$\sin^2\frac{\Theta}{2} = 0{,}0919\,(h_1^2 + h_2^2) + 0{,}1045\,h_3^2,$$

und für K_β

$$\sin^2\frac{\Theta}{2} = 0{,}0759\,(h_1^2 + h_2^2) + 0{,}0869\,h_3^2.$$

Das Basisquadrat des Elementarprismas hat also eine Kantenlänge von 3,774 Å und die Höhe des Prismas beträgt 3,533 Å. Der mittlere Fehler dieser Zahlen kann auf 0,003 geschätzt werden. Das Achsenverhältnis des β-Mangans ist 0,937.

Tabelle 5. Pulverphotogramm des Elektrolytmangans.

I beob.	$h_1 h_2 h_3$	Strahlung	$\sin^2\frac{\Theta}{2}$ beob.	$\sin^2\frac{\Theta}{2}$ ber.	Häufigkeitszahl
m.	111	β	0,2395	0,239	4
st.	111	α	0,289	0,288	4
s.	200	β	0,302	0,304	2
s.	002	β	0,3475	0,348	1
m.	200	α	0,3675	0,368	2
m.	002	α	0,418	0,418	1
s. s.	220	β	0,609	0,607	2
s.	202	β	0,651	0,651	4
m.	220	α	0,735	0,735	2
st.	202	α	0,786	0,786	4
s.	131	β	0,848	0,846	8
s.	113	β	0,933	0,934	4
s.	222	β	0,957	0,954	4

Eine weitere Stütze für die Richtigkeit der angenommenen Struktur ist auch die Ähnlichkeit mit der γ-Eisenstruktur. Es ist ja bekannt, daß für Eisen mit 40 bis 60 Proz. Mangan die γ-Modifikation auch bei tiefer Temperatur stabil ist [1]).

Unter der Voraussetzung, daß γ-Mangan nur aus Manganatomen aufgebaut ist, berechnet sich seine Dichte zu 7,21. Dieser Wert ist genau derselbe wie der für α-Mangan berechnete, was dafür spricht, daß Elektrolytmangan kein Hydrid ist.

Zusammenfassung.

Mangan tritt in verschiedenen Modifikationen auf. Die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Form des Mangans (α-Mn) ist kubisch. Die Kante

[1]) Bain, Chem. Met. Eng. 28, 21, 1923.

seines Elementarkubus (aus Pulverphotogrammen berechnet) ist 8,894± 0,005 Å und die Zahl der darin enthaltenen Atome 56, was einer Dichte von 7,21 entspricht. Bei höherer Temperatur geht es in eine andere Form (β-Mn) über, die ebenfalls kubisch ist. Der Gitterparameter derselben ist 6,289± 0,004 Å (eventuell 12,578± 0,008 Å) und die Zahl der Atome im Elementarkubus bzw. 20 (oder 160), was einer Dichte von 7,29 entspricht.

Elektrolytisch abgeschiedenes Mangan (γ-Mn) hat ein flächenzentriertes tetragonales Gitter. Die Kante des Basisquadrats des Elementarprismas st 3,774± 0,003 Å und die Höhe desselben 3,533± 0,003 Å; das Achsenverhältnis ist dementsprechend 0,937. Das Elementarparallelepiped enthält vier Mn-Atome. Es ist möglich, wenn auch unwahrscheinlich, daß dieses Produkt ein Manganhydrid ist. Unter der Annahme, daß es aus Mangan besteht, berechnet sich aus den Gitterdimensionen die Dichte zu 7,21.

Kohlenstoff löst sich in Mangan in derselben Weise wie im γ-Eisen, d. h. nicht durch Ersetzen der Metallatome, sondern durch Eindringen in das Gitter zwischen sie.

Zum Schluß möchten wir Dr. Marie Gayler, Teddington, unseren Dank aussprechen, für ihre Freundlichkeit, uns Proben sehr reinen Mangans zur Verfügung zu stellen, desgleichen Herrn Ingenieur J. Härdén für gütige Überlassung einiger Elektrolytmanganproben.

Stockholm, Metallographisches Institut, Juli 1925.

Durchschlagsmechanismus feuchter Isolierflüssigkeiten.

Von **A. Gyemant** in Berlin.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1925.)

Es wird eine spezielle Theorie des elektrischen Durchschlages feuchter, flüssiger Dielektriken entwickelt und die daraus gezogenen Folgerungen werden mit der Erfahrung verglichen.

1. Problemstellung. Der Mechanismus des elektrischen Durchschlages von Dielektriken ist vom Standpunkt des Theoretikers ein besonders reizvolles Problem. Es liegt da eine Erscheinung vor, von der man glauben könnte, sie mit Leichtigkeit auf bekannte Materialkonstanten, wie etwa die Dielektrizitätskonstante oder Leitfähigkeit zurückführen zu können, was sich jedoch beim näheren Zusehen als gänzlich unmöglich erweist. Die Durchschlagsfestigkeit ist eben eine weitere Konstante, deren Zurückführung auf andere bisher nicht gelungen ist. Neuerdings wird der Durchschlag vielfach auf ein Versagen des thermoelektrischen Gleichgewichtes zurückgeführt, so insbesondere von K. W. Wagner[1]). Allerdings wird gerade seine Theorie in vielfacher Weise angefochten, z. B. von Günther-Schulze[2]), W. Rogowski[3]), Th. v. Kármán[4]) u. a. Diese Untersuchungen beziehen sich hauptsächlich auf feste, und zwar sogenannte Pseudodielektriken, welche ein Ionengitter aufweisen. Es ist klar, daß lokale Überhitzungen infolge Ionenreibung in solchen tatsächlich vorkommen können, und wenn auch die Wagnersche Theorie in ihrer heutigen Form nicht in allen Einzelheiten das Richtige darstellt, so wird sie doch in vieler Hinsicht manchen wahren Kern enthalten.

Bei den Gasen wird im allgemeinen der Stoßionisation eine ausschlaggebende Rolle zugeschrieben, und die meisten Theorien beruhen auf dieser Grundlage.

Eine Sonderstellung nehmen nun die flüssigen Dielektriken ein, für die eine Theorie noch so gut wie nicht existiert. Da Ionen in allen flüssigen Isolatoren vorkommen, so wird eine elektrolytische Leitung und somit eine lokale Temperaturerhöhung auch bei diesen vorkommen können, wenn auch dieser Mechanismus hier nicht im Vordergrund stehen wird. Auch eine Stoßionisation ist möglich, mir scheint jedoch, daß auch sie keine ausschlaggebende Rolle spielen wird, da die Anzahl der

[1]) Berl. Ber. 1922, S. 438.
[2]) Über die dielektrische Festigkeit. München 1924, S. 116 ff.
[3]) Arch. f. Elektrotechn. **13**, 153, 1924.
[4]) Ebenda **13**, 174, 1924.

Ionen z. B. in gut getrockneten Kabeltränkmassen wirklich auf ein Minimum herabgedrückt werden kann.

Es soll nicht Zweck der vorliegenden Arbeit sein, eine Theorie des Durchschlages flüssiger Dielektriken im allgemeinen zu geben. Nur um einen Spezialfall soll es sich hier handeln, nämlich den sehr feuchter Isolieröle bzw. Tränkmassen. Solche sehr feuchte Öle enthalten das Wasser in Form kleiner Kügelchen, es handelt sich also um eine Emulsion des Wassers im Öl. Solche Emulsionen sind von ganz eigenartiger Struktur, und es liegt der Gedanke nahe, daß der Durchschlag bei ihnen nach einem besonderen Mechanismus vor sich geht, welcher von dem des bei trockenem Öl erfolgenden Durchschlages wesentlich verschieden ist. Zum Schluß der Arbeit wird dann erörtert, daß dieser Mechanismus unter Umständen als Fingerzeig dienen kann, wie man sich mutatis mutandis den Durchschlag beim trocknen Öl denken soll.

Wir gehen von der elektrostatisch begründeten Annahme aus, daß die Wasserkugeln in starken elektrischen Feldern eine Streckung erfahren, sie werden gewissermaßen zu Fäden ausgezogen. Sobald die Fäden eine solche Länge erreicht haben, daß eine gegenseitige Berührung zustande kommt, entsteht ein Wasserkanal durch das Öl hindurch, welcher als leitende Verbindung zwischen den Elektroden den Durchschlag herbeiführt. Es soll im folgenden versucht werden, diesen Gedanken mathemathisch auszuarbeiten. Es kommt hierbei zunächst auf die Frage an, wie die gedachte Streckung physikalisch zu begründen ist, und welcher zahlenmäßige Zusammenhang zwischen Feldstärke und Grad der Streckung sich hierbei ergibt. Nachdem diese Frage gelöst ist, muß man die zweite beantworten: Welcher Grad der Streckung ist notwendig, um bei gegebener Größe und Anzahl der Wasserteilchen in der Volumeneinheit der Emulsion den Durchschlag herbeizuführen? Es soll zunächst gezeigt werden (§ 2), wie man absolut streng vorgehen müßte, um die erste der beiden Fragen zu beantworten. Im besonderen werden wir aber eine wesentlich vereinfachende Annahme machen und die Rechnung auf dieser vereinfachten Grundlage durchführen (§ 3). Sodann erfolgt eine Erörterung der zweiten Frage (§ 4). Zum Schluß wird auf die Anwendung der Theorie auf eine diesbezügliche Experimentalarbeit von R. Friese eingegangen (§ 5).

2. Der Weg zur exakten Lösung. Die erste der obengenannten Fragen lautet: Welche geometrische Form nimmt eine schwebende (von der Schwere praktisch freie) Flüssigkeitsmasse an, wenn sie unter der Wirkung eines elektrischen Feldes steht. Hierbei ist angenommen, daß

die Masse eine bestimmte Dielektrizitätskonstante hat, also durch das Feld polarisiert wird.

Die Form einer Flüssigkeit wird teils durch die Oberflächenspannung γ, teils durch die äußeren Kräfte, hier das elektrische Feld, bestimmt. Beide müssen sich das Gleichgewicht halten, derart, daß die bei jeder mit den festen Grenzbedingungen verträglichen virtuellen Änderung der Oberfläche geleistete Arbeit insgesamt Null ergibt. Die gesamte Oberfläche F sei in kleine Einzelelemente dF zerteilt. Eine unendlich kleine Verschiebung derselben kann stets in eine normale und tangentiale Komponente zerlegt werden. Die tangentiale trägt zur Formveränderung der Oberfläche nichts bei, so daß es genügt, die normale Verschiebung δn zu berücksichtigen. Es läßt sich nun zeigen, daß die an der Oberflächenspannung geleistete Arbeit gleich ist:

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \delta n \,.\, dF, \tag{1}$$

wo R_1 und R_2 die Hauptkrümmungsradien des Oberflächenelementes dF darstellen.

Die elektrische Arbeit läßt sich nicht in ähnlicher Weise allgemein ausdrücken. Es handelt sich aber um folgendes. Die Oberfläche entspricht einer Gleichung

$$f(x, y, z) = 0, \tag{2}$$

wo x, y, z rechtwinklige Raumkoordinaten sind. Nehmen wir das äußere Feld in Richtung der z-Achse an, so wird, wie ersichtlich, Rotationssymmetrie um die z-Achse herrschen, so daß obige Gleichung die einfachere Form

$$f(\varrho, z) = 0 \tag{2a}$$

annimmt, wo

$$\varrho = \sqrt{x^2 + y^2}.$$

Jeder besonderen Körperform entspricht eine bestimmte Polarisation, die im allgemeinen von Ort zu Ort innerhalb des Körpers sich ändert. Hierbei ist stets eine gleichförmige polarisierende Kraft vorausgesetzt, deren Wert durch den betrachteten Körper in einiger Entfernung von ihm nicht beeinflußt wird. Verschiebt sich jetzt das Element dF mit den Koordinaten x, y, z um δn, so wird sich dadurch die Polarisation an jeder Stelle des Körpers in ganz bestimmter Weise ändern. Das Volumintegral der Polarisation über das Volumen des Körpers genommen, wird daher auch eine bestimmte Änderung erfahren, welche allgemein von der Form

$$\varphi(x, y, z)\, \delta n \,.\, dF$$

sein wird. Im Falle der Rotationssymmetrie wird φ durch z allein gegeben, da ϱ durch Gleichung (2a) mitbestimmt wird. Man hat also für die Änderung der Polarisation

$$\varphi(z)\,\delta n\,.\,dF,$$

wo in φ die Konstanten von Gleichung (2a) auftreten. Die dadurch bewirkte Abnahme der freien Energie ist nach einem bekannten Satze der Elektrostatik:

$$\tfrac{1}{2}\,\varphi(z)\,\mathfrak{E}_0\,\delta n\,.\,dF, \tag{3}$$

falls $\mathfrak{E}_0$ die angelegte äußere Kraft bedeutet.

Die Gesamtzunahme der Energie wird sein:

$$\int\left[\gamma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)-\frac{1}{2}\,\varphi(z)\,\mathfrak{E}_0\right]\delta n\,.\,dF,$$

wo die Integration über die gesamte Oberfläche des Körpers auszudehnen ist. Da bei der virtuellen Verschiebung das Volumen sich nicht ändern darf, demnach

$$\int \delta n\,.\,dF = 0$$

sein muß, so folgt nach dem Lagrangeschen Prinzip

$$\gamma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)-\frac{1}{2}\,\varphi(z)\,\mathfrak{E}_0+\lambda=0, \tag{4}$$

wo λ eine Konstante längs der ganzen Oberfläche ist.

Die Gleichung (4) führt zu der Funktion (2a), die wir eigentlich suchen, in folgender Weise. Zu jedem f gehört ein bestimmter elektrostatisch festgelegter Ausdruck für φ. Allgemein ist der Zusammenhang zwischen f und φ wohl nicht anzugeben, da die Verhältnisse schon bei einfachen Körperformen recht verwickelt liegen. Jedoch besitzen wir in (4) einen zweiten Zusammenhang zwischen f und φ, woraus sich die tatsächliche Form von f ermitteln läßt. Es ist nämlich allgemein

$$\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}=\frac{(1+q^2)\,s-2\,p\,q\,u+(1+p^2)\,t}{(1+p^2+q^2)^{3/2}},$$

wo

$$p=\frac{\partial z}{\partial x},\quad q=\frac{\partial z}{\partial y},\quad s=\frac{\partial p}{\partial x},\quad t=\frac{\partial q}{\partial y},\quad u=\frac{\partial p}{\partial y}=\frac{\partial q}{\partial x}.$$

Gleichung (4) ist also eine Differentialgleichung zweiter Ordnung zwischen ϱ und z, aus welcher sich durch Integration die gesuchte Fläche f errechnen lassen muß. Man wird nun φ so auswählen, daß sowohl die Gleichung (4) wie der elektrostatisch festgelegte Zusammenhang zu derselben Funktion f führen. Diese wird die gesuchte Oberfläche unserer Wasserkugel sein.

Da jedoch die auf diese Weise angedeutete Methode von kaum zu überwindender Schwierigkeit ist, insbesondere weil das elektrostatische Problem allgemein noch gar nicht gelöst ist, so müssen wir auf diese

Durchführung verzichten. Es sollte damit nur gezeigt werden, daß überhaupt die Möglichkeit besteht, eine exakte Lösung zu finden, und welcher Weg hierzu eingeschlagen werden muß.

3. Die angenäherte Lösung. Es soll einfach der Ansatz gemacht werden, daß die Form der Wassermasse ein Rotationsellipsoid ist. Dies ist natürlich nur eine Annäherung an die Wirklichkeit. Die unmittelbare Anschauung spricht dafür, daß die Annäherung eine zufriedenstellende sein dürfte. Wieweit dies aber tatsächlich der Fall ist, müßte erst besonders geprüft werden, indem man das zur Gleichung des Ellipsoids

$$\frac{\varrho^2}{a^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \tag{5}$$

zugehörige φ ermittelt und dann zusieht, wieweit (5) eine Annäherung an das Integral von (4) darstellt. Jedoch auch diese Beweisführung wollen wir unterlassen, und einfach, von obigem Ansatz ausgehend, zusehen, wie die daraus zu ziehenden Folgerungen mit dem Experiment in Übereinstimmung stehen.

Die Variation der Gesamtenergie muß natürlich auch jetzt verschwinden. Da jedoch die Masse, welche ja ein bestimmtes Volumen hat, der Voraussetzung nach nur ein Rotationsellipsoid sein kann, so ist nur eine einzige Art der Variation möglich, indem sich nämlich die Exzentrizität e des Ellipsoids um δe ändert. Das Verschwinden der dadurch bewirkten Änderung der Energie führt zu einer Bedingungsgleichung, welche die Exzentrizität, also die Streckung der Kugel als Funktion der sonstigen Konstanten, also auch der äußeren Feldstärke festlegt. Etwas anschaulicher gestaltet sich die Rechnung, wenn man die Energie als Funktion von e berechnet und zusieht, wo die erhaltenen Kurven mit der äußeren Feldstärke als Parameter ihre Minima haben. Diese Stellen bezeichnen die Orte des Gleichgewichts.

Die Oberflächenenergie ist: γF. Für das Rotationsellipsoid (5) hat man

$$F = 2\pi a^2 + \frac{2\pi a c}{e} \arcsin e, \tag{6}$$

wo also

$$e = \sqrt{1 - \frac{a^2}{c^2}}. \tag{7}$$

Ist der Radius der urspünglichen Kugel r, so hat man wegen der Gleichheit der Volumina:

$$\frac{4\pi}{3} r^3 = \frac{4\pi}{3} a^2 c,$$

$$a = \sqrt{\frac{r^3}{c}}. \tag{8}$$

Aus (7) und (8) hat man:

$$\frac{c}{r} = \frac{1}{\sqrt[3]{1-e^2}}. \tag{9}$$

Endlich lautet (6) umgeformt

$$F = 2\pi r^2 \left(\sqrt[3]{1-e^2} + \frac{\arcsin e}{e\sqrt[3]{1-e^2}} \right). \tag{10}$$

Man sieht, daß für $e = 0$, also für die Kugel

$$F = 4\pi r^2$$

wird, während mit zunehmendem e F allmählich zunimmt.

Was die Polarisation betrifft, so ist sie bei einem Rotationsellipsoid, als einer Fläche zweiten Grades, gleichmäßig und wird durch die Funktion

$$\mathfrak{P} = \frac{\varkappa \mathfrak{E}_0}{1 + 4\pi\varkappa \frac{1-e^2}{e^2}\left(\frac{1}{2e}\ln\frac{1+e}{1-e} - 1\right)} \tag{11}$$

dargestellt. Der Ausdruck (11) geht für $e = 0$, also die Kugel, in

$$\mathfrak{P} = \frac{\varkappa \mathfrak{E}_0}{1 + \frac{4\pi}{3}\varkappa}$$

über, wie man sich durch Reihenentwicklung des Logarithmus überzeugt. Mit wachsendem e nimmt $\mathfrak{P}$ zu und strebt asymptotisch dem Wert

$$\mathfrak{P} = \varkappa \mathfrak{E}_0$$

zu. Die Polarisation nimmt also mit zunehmender Streckung der Kugel zu und damit geht eine Abnahme der elektrischen Energie Hand in Hand. Die Polarisation eines Teilchens ist:

$$\frac{4\pi}{3} r^3 \mathfrak{P}$$

und die elektrische Energie lautet:

$$-\frac{2\pi}{3} r^3 \mathfrak{P} \mathfrak{E}_0.$$

Die gesamte Energie E eines Ellipsoids als Funktion der Exzentrizität wird somit:

$$E = 2\pi r^2 \gamma \left[\left(\sqrt[3]{1-e^2} + \frac{\arcsin e}{e\sqrt[3]{1-e^2}} \right) - \frac{\frac{\varkappa r \mathfrak{E}_0^2}{3\gamma}}{1 + 4\pi\varkappa \frac{1-e^2}{e^2}\left(\frac{1}{2e}\ln\frac{1+e}{1-e} + 1\right)} \right]. \tag{12}$$

Hierbei ist noch ein Punkt zu beachten. Die Gleichung (11) gilt nämlich für ein Ellipsoid von der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 1 + 4\pi\varkappa$, welches im Äther sich befindet. In unserem Falle ist jedoch die Wasser-

kugel von Öl umgeben, welches eine von Eins verschiedene Dielektrizitätskonstante hat. Man kann aber Gleichung (11) beibehalten, nur muß man ε für das Öl willkürlich Eins setzen und ε des Wassers auf diese neue Einheit beziehen. In unserer Rechnung werden wir ε für das Öl $= 2{,}25$ setzen. In dieser Einheit ist ε für das Wasser $= 36{,}0$ und $\varkappa = 2{,}85$. Da für den Gang der Energie nur die eckige Klammer in (12) in Betracht kommt, so wollen wir den Faktor $2\pi r^2\gamma$ außer acht lassen. Den Zähler des zweiten Terms schreiben wir $0{,}95\,P$, indem

$$P = \frac{r\mathfrak{E}_0^2}{\gamma} \tag{13}$$

den Parameter der Gleichung darstellt. Ferner ist es empfehlenswert, statt e die durch Gleichung (9) definierte Größe, die mit α bezeichnet werden soll, als unabhängige Variable einzuführen. α bedeutet, wie ersichtlich, das Verhältnis der halben Drehachse des Ellipsoids zum Kugelradius, ist also ein direktes Maß der Streckung. e wird nämlich sehr bald den Wert Eins erreichen und ist somit sowohl für das Rechnen wie insbesondere für die graphische Darstellung ungeeignet. In der Fig. 1 ist die Funktion $\frac{E}{2\pi r^2\gamma}$ als Funktion von α von dessen Anfangswert 1 bis 11 aufgetragen. Für P sind der Reihe nach die Werte von 1 bis 10 eingesetzt.

Man bemerkt, daß die Kurven im allgemeinen zwei Minima haben. Das erste befindet sich im Gebiet von $\alpha = 1$ bis 3, das zweite im Gebiet $\alpha > 4$. Das erste findet sich für die Werte des Parameters $P < 6$, das zweite für $P > 3$.

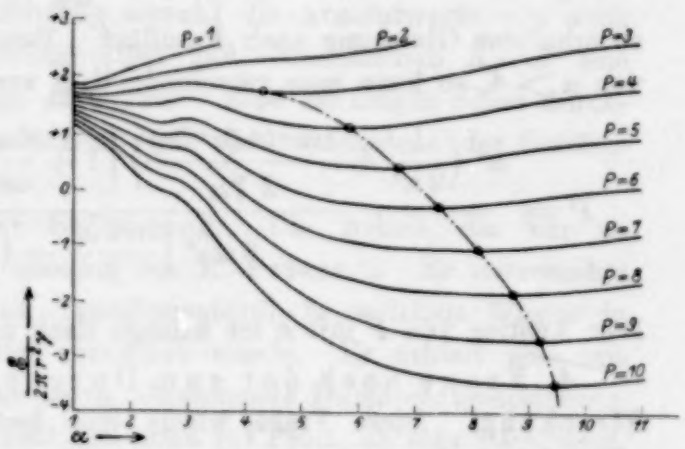


Fig. 1.

Was diese zwei Minima betrifft, so läßt sich hierüber folgendes sagen. Betrachtet man die Kurven in ihrem Gesamtverlauf, denkt man sich insbesondere den weiteren Anstieg für $\alpha > 11$ hinzu, so treten die flachen Anfangsminima stark in den Hintergrund. Bedenkt man dazu, daß der Ansatz betreffs des Ellipsoids ein willkürlicher ist, die Kurven daher nicht genau der Wirklichkeit entsprechen, so wird man dazu geführt,

diesen ersten Minima jede reelle Bedeutung abzusprechen und von ihnen einfach abzusehen.

Aber auch wenn sie mathematisch zu Recht bestünden, würde ihre Bedeutung aus physikalischen Gründen gering sein. Die Niveaudifferenzen der Energie in ihrer Umgebung sind so gering, daß man sie als sogenannte labile Gleichgewichtslagen auffassen muß. Infolge der unvermeidlichen Schwankungen um das Gleichgewicht wird der kleine Anstieg von $\alpha = 2$ bis 3 leicht überbrückt und das Energieniveau sinkt sofort auf das des zweiten Minimums herunter.

Sowohl mathematische wie physikalische Gründe sprechen also dafür, daß nur den zweiten Minima eine reelle Bedeutung zukommt. Eine weitere Frage ist dann die, ob dieses Minimum tatsächlich nur für $P > 3$ existiert, daß also geringere Werte des Parameters keine nennenswerte Streckung verursachen, oder aber, ob die Kurven auch hier fehlerhaft sind und das „zweite" Minimum auch bei geringeren P-Werten vorhanden ist. Diese Frage möchte ich in Ermangelung eines exakten Entscheidungsmerkmales offenlassen.

Fest steht nur, daß oberhalb von $P = 3$ zu jedem P und damit bei gegebenen Werten des Radius und der Oberflächenspannung zu jeder Feldstärke ein bestimmtes α, also eine bestimmte Streckung gehört. Und zwar nimmt α mit $\mathfrak{E}_0$ zu, wie auch zu erwarten war. Über die genaue Form des Zusammenhanges zwischen P und α unterrichtet man sich, wenn man, wie erwähnt, aus Gleichung (12) $\frac{dE}{d\alpha}$ bildet, es Null setzt und die so erhaltene Gleichung nach P auflöst. Beschränkt man sich auf Werte von $\alpha > 4$, so kann man verschiedentlich vereinfachen und erhält:

$$P = \frac{\alpha^4 \left(\frac{1}{2\alpha^2} + \frac{\arccos(\alpha^{-3/2})}{2\sqrt{\alpha}}\right)\left[1 + \frac{4\pi\varkappa}{\alpha^3}\left(\frac{\ln 4\alpha^3}{2} - 1\right)\right]^2}{6\pi\varkappa^2\left(\frac{\ln 4\alpha^3}{3} - 1\right)}. \quad (14)$$

Der Anstieg von P mit α ist anfangs flach und wird immer steiler.

4. Frage nach der zum Durchschlag erforderlichen Streckung. Diese Frage würde eine besondere theoretische Untersuchung erfordern, wenn man sie exakt beantworten wollte. Auf den ersten Blick sieht sie sehr einfach aus, man könnte nämlich denken, daß erst dann, wenn durch die Streckung die Entfernung zwischen den einzelnen Kugeln überbrückt ist, der eingangs erwähnte Kanal und damit der Durchschlag ermöglicht wird. Hierbei käme die durchschnittliche

Entfernung der Kugeln in Betracht, welche aus ihrer Konzentration und Größe bekannt ist; das Verhältnis zwischen dieser Entfernung und dem Kugeldurchmesser gäbe dann den erforderlichen Wert von α.

Indes diese Folgerung wäre nicht ganz richtig. Wir haben es hier mit einem System elektrischer Dipole zu tun, deren Lagerung nicht ganz ungeordnet sein kann, da sie sich auch gegenseitig beeinflussen werden. An und für sich wird die Neigung bestehen, daß sie sich mit den gegenseitigen Polen aneinanderlegen, d. h. die Kanalbildung wird durch diese Tendenz gefördert. Die Wärmebewegung wirkt dieser Anordnung entgegen. Auf Grund statistischer Prinzipien läßt sich die Abhängkeit der Wahrscheinlichkeit dieser Doppelbildungen insbesondere vom Moment der Dipole, also von ihrem Streckungsgrad ermitteln. Die Folge wird jedenfalls die sein, daß der Durchschlag schon bei einem kleineren Werte von α als dem vorhin berechneten eintreten wird.

Die angedeutete Rechnung habe ich noch nicht durchgeführt, vielmehr soll diese vorläufige Lücke in Anlehnung an das Experiment überbrückt werden. Die im nächsten Paragraphen zu erörternde Experimentalarbeit führt nämlich zu einer Kurve zwischen dem Wassergehalt des Öles und der Durchbruchsfeldstärke. Andererseits führt auch unsere Theorie zu einer entsprechenden Kurve. Nehmen wir an, daß etwa 60 bis 70 Proz. der Entfernung durch die Streckung überbrückt zu werden braucht, um den Durchschlag zu bewirken, so lassen sich beide Kurven zur Deckung bringen. Die Annahme gerade dieser Zahl ist dadurch berechtigt, daß mit ihrer Einführung sowohl die Absolutwerte wie auch der Gesamtverlauf der experimentellen und theoretischen Kurve eine weitgehende Übereinstimmung aufweisen. Eine im obigen Sinne durchgeführte Rechnung müßte natürlich diese Zahl wenigstens der Größenordnung nach herleiten können.

5. Vergleich mit der Erfahrung. Die Arbeit, die wir zu unserem Zwecke verwenden, stammt von R. Friese[1]). Er untersuchte die Durchschlagsspannung von Transformatoröl, in welchem Wasser in verschiedenen Konzentrationen emulgiert wurde. Er erhielt eine mit steigendem Wassergehalt sehr rasch abnehmende Durchschlagsspannung, deren Verlauf von einem Gehalt von etwa 0,1 Prom. ab sehr flach wird.

Es soll zunächst gezeigt werden, daß die Durchschlagsspannung, wie wir sie berechnen, dem absoluten Werte nach mit der von Friese übereinstimmt, wobei es sich natürlich nur um die Übereinstimmung der

[1]) Wissensch. Veröff. d. Siemens-Konzerns **1**, 41, 1921.

Größenordnung handeln kann. Ist das Verhältnis des Gewichtes des Wassers zu dem des Öles c, und setzt man die spezifischen Gewichte in erster Näherung einander gleich, dann bedeutet zugleich c das Volumen des Wassers in der Volumeinheit der Emulsion. Ist der Radius der Kugeln r, dann ist die Anzahl derselben $\frac{3c}{4\pi r^3}$, also ihre durchschnittliche Entfernung $r\sqrt[3]{\frac{4\pi}{3c}}$ und das Verhältnis zum Durchmesser

$$\frac{1}{2}\sqrt[3]{\frac{4\pi}{3c}}.$$

Nehmen wir z. B. $c = 1.10^{-3}$, so hat man für das Verhältnis 8,0. Ziehen wir davon die geschätzten 35 Proz. ab, so bleibt etwa 5,0. Dies muß daher für α eingesetzt werden. Aus Gleichung (14) ergibt sich mit $\varkappa = 2{,}85$: $P = 3{,}4$. Wir setzen in Gleichung (13) $r = 2.10^{-3}$ cm, was mit der Größenordnung, die Friese angibt, übereinstimmt. γ sei etwa 5. Die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser dürfte kaum einen höheren Wert haben, da ja das Wasser bekanntlich äußerst begierig vom Öl aufgenommen wird. Wahrscheinlich sind es gewisse kapillaraktive Beimengungen, die die Oberflächenspannung, wie sie an reinen Grenzflächen herrschen würde, herabsetzen. Mit diesen Zahlen wird gemäß Gleichung (13), nämlich nach der Beziehung:

$$\mathfrak{E}_0 = \sqrt{\frac{\gamma P}{r}},$$

$\mathfrak{E}_0 = 0{,}9.10^3$ abs., also 27 kV/cm, während Friese bei diesem Wassergehalt 22 kV/cm findet. Wie man sieht, stimmt die Größenordnung gut überein.

Gehen wir jetzt von dem so berechneten Punkt $c = 1.10^{-3}$ und $\mathfrak{E}_0 = 27$ kV/cm zu allmählich geringeren Konzentrationen über, so erhalten wir die Kurve 1 in Fig. 2. Zwecks Vergleich ist die Kurve 2, nämlich die von Friese, mit eingezeichnet. Wie man sieht, wird der charakteristische, anfangs auffallend flache, dann plötzlich steile Verlauf von der theoretischen Kurve gut wiedergegeben. Beide stellen angenähert Hyperbeln dar, deren Konstanten voneinander allerdings etwas abweichen.

Eine Beobachtung von Friese wird von dieser Theorie nicht erklärt, steht sogar damit zunächst im Widerspruch. Er fand nämlich, daß bei konstantem c und viel kleinerem r die Durchschlagsspannung von derselben Größenordnung bleibt, während sie nach Gleichung (13), wenn

auch nur mit der halben Potenz, zunehmen sollte. Es soll kurz darauf hingewiesen werden, wie man diesen Widerspruch etwa beheben könnte.

a) Es wäre denkbar, daß das Wasser bei der Verdampfungsemulgierung, wie nämlich Friese die viel feinere Verteilung erzielt, teilweise in echte Lösung geht und dadurch die molekulare Struktur des Öles verändert. Damit wäre ein neues Moment gegeben, das hier nicht berücksichtigt wurde.

b) Durch die feine Zerstäubung nimmt — vielleicht infolge Vorgänge chemischer Natur — die Oberflächenspannung zwischen Öl und Wasser weiter ab, wodurch die Abnahme von r teilweise ausgeglichen würde.

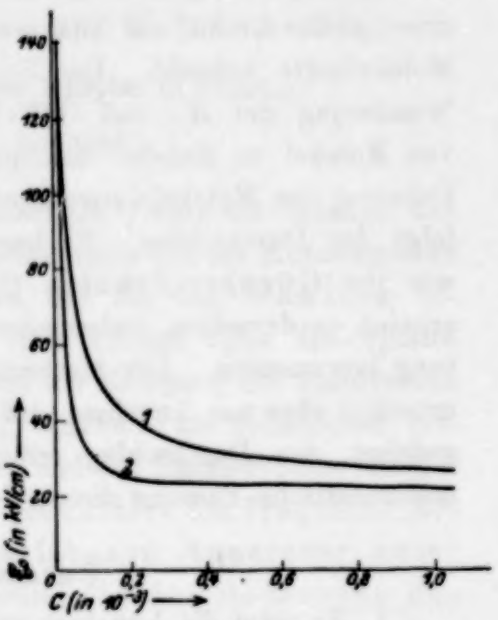


Fig. 2.

c) Die in § 4 skizzierte Rechnung dürfte vielleicht bei näherer Ausführung zu dem Ergebnis führen, daß das Verhältnis von α zur durchschnittlichen Entfernung zweier Ellipsoide mit abnehmender Größe der Teilchen ebenfalls abnimmt. Man muß nämlich bedenken, daß der Querschnitt der Kanäle und damit die zu ihrer Bildung erforderliche Masse mit r^3 abnimmt. Aus diesem Grunde würde die Durchschlagsspannung bei abnehmender Teilchengröße auch herabgesetzt.

6. Schlußbetrachtung. Wir sahen, in welcher Weise die Durchschlagsspannung bei feuchten Ölen oder allgemeiner bei Emulsionen, deren dispergierte Teilchen, in Kettenform gebracht, eine nennenswerte Leitfähigkeit haben, sich auf andere Stoffkonstanten zurückführen läßt. Als solche kommen in Betracht: das Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten der beiden Phasen, die Grenzflächenspannung zwischen ihnen, die Größe und Anzahl der Teilchen.

Man könnte einen Schritt weitergehen und diesen Mechanismus entsprechend abgeändert auf reine Flüssigkeiten anwenden. Ein solches Öl leitet deshalb nicht, weil weder die Molekeln elektrisch geladen sind, noch freie Elektronen sich zwischen ihnen befinden. Man kann sich nun denken, daß unter dem Einfluß der hohen Feldstärke die Einzelmolekeln gedehnt werden. Natürlich ist dieser Vorgang ein anderer als

die Streckung der Wasserkugeln; hier wird die Erhöhung der Polarisation durch die geometrische Form der Teilchen bewirkt, während dort das quasielastisch gedachte Dipolmoment der Einzelmolekeln durch das Feld erhöht wird. Immerhin ist denkbar, daß bei einer bestimmten Feldstärke die Molekeln sich mit ihren Elektronenhüllen berühren, derart, daß ein Überspringen der Elektronen von der einen Molekel zur anderen ohne große Arbeit vor sich geht, so daß gewissermaßen eine leitende Molekelkette entsteht. Der Vorgang hat manche Ähnlichkeit mit der Wanderung der $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen im Wasser, wo dieselben einfach von Molekel zu Molekel überspringen. Das Öl wird durch die starke Dehnung der Molekeln sozusagen leitend, und bei dieser Feldstärke erfolgt der Durchschlag. Es handelt sich um einen ähnlichen Vorgang, wie ihn Günther-Schulze (l. c.) als Reißfestigkeit beschreibt, nur scheint er derselben insbesondere bei Flüssigkeiten keine große Bedeutung beizumessen. Der Mechanismus des Durchschlages bei Emulsionen ermutigt aber zur Annahme, daß der analoge Vorgang, auf Molekeln ausgedehnt, den Durchschlag reiner Flüssigkeiten erklären könnte. Eine mathematische Fassung dieses Gedankens soll an anderer Stelle erfolgen.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Annahme gemacht, daß in Emulsionen von leitenden Teilchen in flüssigen Dielektriken der elektrische Durchschlag dadurch entsteht, daß die ursprünglich kugelförmigen Teilchen durch das hohe elektrische Feld zu länglichen Gebilden (Rotationsellipsoiden) ausgezogen werden, welche bei einer bestimmten Feldstärke einen leitenden Kanal bilden, der den Durchschlag herbeiführt.

2. Obiger Ansatz wird mathematisch ausgeführt und der sich ergebende zahlenmäßige Zusammenhang zwischen Durchschlagsspannung und Wassergehalt von feuchten Transformatorölen an einer diesbezüglichen Experimentalarbeit von R. Friese verifiziert.

3. Es wird angedeutet, wie die Theorie in entsprechend abgeänderter Weise auch auf homogene flüssige Dielekriken ausgedehnt werden könnte.

(Aus dem Physik. Labor. des Kabelwerkes
der Siemens-Schuckert-Werke Berlin-Siemensstadt.)

Über polarisiertes Fluoreszenzlicht in Farbstofflösungen.

(Zu den Arbeiten von S. J. Wawilow und W. L. Lewschin.)

Von **Fritz Weigert** und **Gerhard Käppler** in Leipzig.

(Eingegangen am 24. Juli 1925.)

Wawilow[1]) konnte unsere Beobachtungen[2]) über die Zunahme des Polarisationsgrades wässeriger Fluoresceinlösungen mit der Konzentration nicht bestätigen. Wir sind der Ansicht, daß die von Wawilow beschriebene Versuchsanordnung, bei der eine 2,5 mm dicke Quarzplatte zwischen zwei Polarisatoren als Filter bei der Erregung der Fluoreszenz und ein Spektralphotometer nach König-Martens als Polarimeter verwendet wurde, hierfür zu lichtschwach ist, und daß irgendwelches falsches Licht gemessen wurde[3]). Wir haben jedenfalls die fragliche Erscheinung mit der von uns beschriebenen Apparatur unter Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln, die der Bedeutung des Resultates entsprechen, sicher nachgewiesen. Auch jetzt halten wir die streng komplementären Felder allein für sicher und lichtstark genug[4]).

Lewschin[5]) bemängelt an unserer Arbeit, daß wir Einwände gegen die allgemeine Auffassung der Regeln machen, die Wawilow und Lewschin[6]) aus einigen etwas eingehender untersuchten Erscheinungen der polarisierten Fluoreszenz gezogen haben. Uns erschien es in der Tat, als ob in jener Arbeit die von dem einen von uns aufgefundene neue Erscheinung in einer etwas zu abschließenden Weise diskutiert wurde, und daß das inzwischen beigebrachte experimentelle Material[2]) die All-

---

[1]) S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **32**, 721, 1925.

[2]) F. Weigert und G. Käppler, ebenda **25**, 106, 1924.

[3]) Unsere eigenen, auf S. 105 angedeuteten Versuche im spektral zerlegten Licht wurden zunächst unterbrochen, weil die Erscheinungen für eine sichere Untersuchung zu lichtschwach waren.

[4]) Vgl. hierzu die Bemerkungen (Phys. ZS. **23**, 232, 1923), wo ich zeigen konnte, warum Wawilow und Lewschin das meine ersten Versuche nicht reproduzieren konnten (ebenda **23**, 173, 1925). F. Weigert.

[5]) W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **32**, 324, 1925.

[6]) S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, ebenda **16**, 135, 1923.

gemeingültigkeit jener Regeln in Frage stellt. Da Lewschin[1]) jetzt mitteilt, daß die Regeln schon von Anfang an nicht allgemein gedacht waren, ist diese Angelegenheit erledigt.

In der historischen Einleitung des § 1 der Arbeit von Lewschin fehlt der Name von G. C. Schmidt[2]), auf dessen wichtigen Beobachtungen an Glycerinlösungen sich ein großer Teil der Versuche Wawilows und Lewschins aufbaut.

---

[1]) A. Carrelli und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **17**, 287; **18**, 317, 1923. — E. Gaviola und P. Pringsheim, ebenda **24**, 24, 1924.

[2]) G. C. Schmidt, Phys. ZS. **23**, 234, 1922.

Berichtigung

zu der Arbeit von

Z. A. Epstein, Die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens usw., diese ZS. **32**, 620 — 638, 1925.

S. 629 u. f. ist zu lesen $Z_{T_2/n}$ statt $Z T_{2/n}$.

Über die Intensitäten der Bandenlinien.

Von **H. Hönl** und **F. London** in München.

(Eingegangen am 24. Juli 1925.)

Für die Bandenspektren mit Nullzweig werden Intensitätsgesetze aufgestellt, welche die quantentheoretische Verschärfung der vom Korrespondenzprinzip gelieferten Formeln darstellen.

§ 1. Problemstellung. R. H. Fowler[1]) hat die Intensitäten der Bandenspektren für die ultraroten Rotationsschwingungsspektren und die sichtbaren Spektren mit „Nullzweig" theoretisch behandelt und mit den Burger-Dorgeloschen Summenregeln in Verbindung gebracht. Er konnte bei den Rotationsschwingungsbanden den allgemeinen Intensitätsverlauf in den beiden Teilbanden (positiver und negativer Zweig) mit Hilfe von Summenregeln noch ohne expliziten Gebrauch des Korrespondenzprinzips aus der Annahme erklären, daß den möglichen gequantelten Rotationszuständen m der Molekel der Reihe nach die statistischen Gewichte

$$P = 1, 3, 5, 7, 9 \ldots \tag{1}$$

zuzuordnen sind. Wir wollen an diesem Ergebnis auch im folgenden bei den modellmäßig komplizierter zu deutenden Bandenspektren des sichtbaren und ultravioletten Gebiets mit Nullzweig festhalten. Setzen wir nun mit Sommerfeld $P = 2m + 1$, so haben wir

$$m = 0, 1, 2, 3, 4 \ldots \tag{2}$$

Wir heben aber ausdrücklich hervor, daß wir die Reihe (2) nur aus Zweckmäßigkeitsgründen bevorzugen, und daß mit ihr modellmäßig nichts ausgesagt sein soll[2]).

Sodann hat Fowler auch die Kreiselbewegung der zweiatomigen Molekeln (symmetrischer Kreisel), wie sie bei der modellmäßigen Deutung

---

[1]) Phil. Mag. **49**, 1272, 1925. Vgl. auch E. C. Kemble, Phys. Rev. **25**, 1, 1925.

[2]) Der Reihe (2) gleichwertig ist, wenn man (wie es Landé entspräche) $P = 2m'$ setzt, die folgende:

$$m' = {}^1/_2, {}^3/_2, {}^5/_2, {}^7/_2, {}^9/_2 \ldots, \tag{2a}$$

welche bekanntlich für die Bandentheorie manche Vorteile besitzt. (Vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 711 und 722.) In der Gleichwertigkeit der Reihen (2) und (2a) darf indessen vielleicht ein Hinweis auf eine mechanisch nicht beschreibbare Zweideutigkeit des Drehimpulses der Molekel erblickt werden, analog den neuerdings viel diskutierten, von der Atomtheorie her bekannten Zweideutigkeiten. (Vgl. z. B. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **32**, 841, 1925.)

der Spektren mit Nullzweig in Betracht gezogen werden muß, nach dem Korrespondenzprinzip behandelt. Der stationäre Bewegungszustand der Molekel ist in diesem Falle dadurch charakterisiert, daß ein gequantelter Drehimpuls $m_0 \frac{h}{2\pi}$ um die Figurenachse (Verbindungslinie der Kerne) vorhanden ist. Erst aus diesem und dem nichtgequantelten Drehimpuls um die Äquatorachse (senkrecht zur Figurenachse) setzt sich der gequantelte Drehimpuls $m \frac{h}{2\pi}$ zusammen. Die Figurenachse, in welche zugleich (im Mittel) das elektrische Moment der Molekel hineinfällt, beschreibt dann eine Präzessionsbewegung um die Achse des gesamten Impulsmoments, wobei die gegenseitige Neigung der Achsen durch

$$\cos \Theta = \frac{m_0}{m} \tag{3}$$

bestimmt ist[1]). Aus (3) folgt zugleich

$$m_0 \leqq m. \tag{4}$$

Für m gelten die Auswahlregeln: $\Delta m = 0, \pm 1$. Dabei entspricht $\Delta m = +1$ der positive Zweig (R-Reihe in Heurlingers Bezeichnung), $\Delta m = -1$ der negative (P-Reihe) und $\Delta m = 0$ der Nullzweig (Q-Reihe) der Bande. Aus der Deslandresschen Termdarstellung der analysierten Spektren geht hervor, daß zugleich $\Delta m_0 = 0$ anzunehmen ist. Dem entsprechen die Multipletts $\Delta k = 0$. Das Korrespondenzprinzip verlangt ebenso wie bei letzteren das Intensitätsverhältnis entsprechender Linien in den drei Zweigen (gleiches m bzw. gleiches j):

$$\left.\begin{aligned} i_- : i_0 : i_+ &= \frac{1}{2}\sin^2\Theta : \cos^2\Theta : \frac{1}{2}\sin^2\Theta \\ &= \frac{1}{2}\frac{m^2 - m_0^2}{m^2} : \frac{m_0^2}{m^2} : \frac{1}{2}\frac{m^2 - m_0^2}{m^2} \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Wir werden im folgenden, an diesen Zusammenhang anknüpfend, die Intensitäten der Bandenlinien aus denjenigen für die Multipletts[2]) gewinnen. Daß die Intensitätsformeln für die Multipletts eine über ihren ursprünglichen Gültigkeitsbereich hinausgehende Bedeutung haben, hat kürzlich H. N. Russell[3]) bemerkt, indem er darauf hinwies, daß die

---

[1]) Vgl. Atombau und Spektrallinien, Kap. 9, § 6, sowie Anhang 9, S. 816.

[2]) A. Sommerfeld und H. Hönl, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 141, im folgenden als l. c. zitiert. R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **31**, 885, 1925. H. N. Russell, Proc. Nat. Acad. Amer. (im Erscheinen), 1925.

[3]) l. c.

Formeln für den Grenzfall $\operatorname{Lim} j_s = \infty$ die ausgestrahlten Energien der Zeemankomponenten[1]) ergeben.

Die Möglichkeit dieses Überganges ist in folgendem begründet: Einmal stimmen die vom Korrespondenzprinzip geforderten qualitativen Intensitätsausdrücke für Multiplettlinien und Zeemankomponenten formal, d. h. hinsichtlich der auftretenden trigonometrischen Funktionen überein. Sodann werden die Argumente dieser Funktionen bei der Ausführung des Grenzprozesses asymptotisch gleich. Beim Grenzprozeß nähert sich nämlich der Winkel $\vartheta = \measuredangle(j, j_a)$ in dem Vektorendreieck (j, j_a, j_s) mehr und mehr dem Winkel zwischen j und einem in der Richtung des Vektors j_s angenommenen Magnetfeld. Der Vektor j_a (im wesentlichen der Impulsvektor der Bahn des Leuchtelektrons) ändert sich dann in diesem hypothetischen Magnetfeld bei einem Quantensprung ebenso, wie j in einem wirklichen Magnetfeld beim Zeemaneffekt. Endlich werden die einzelnen Energieniveaus der komplexen Multipletterme (charakterisiert durch j) im Limes statistisch gleichwahrscheinlich, so daß auch die Statistik im Grenzfall in Übereinstimmung mit der Theorie der Zeemaneffekte ist.

Nehmen wir nun an, daß allgemein jedesmal, wenn Voraussetzungen derselben Art erfüllt sind, die Ausführung des Grenzprozesses formelmäßig erlaubt ist, so können wir auch für die Bandenlinien trotz der Verschiedenheit der Modelle Intensitätsformeln aus denjenigen für die Multipletts gewinnen. Diese Annahme läuft offenbar darauf hinaus, daß die Verschärfung der korrespondenzmäßig geforderten Intensitätsausdrücke nur auf eine einzige Art möglich sein soll.

§ 2. Ableitung der Intensitätsformeln für $\Delta m_0 = 0$ durch Grenzübergang. Um den damit vorgezeichneten Weg beschreiten zu können, haben wir einen Grenzübergang ausfindig zu machen, bei welchem ϑ im Limes in den Winkel Θ der Gleichungen (3) und (5) asymptotisch übergeht. Ein solcher Übergang ist der folgende: Man setze konstant den Minimalwert von j

$$j_a - j_s = m_0, \tag{6}$$

während man den Maximalwert von j

$$j_a + j_s = x \tag{7}$$

unbegrenzt anwachsen läßt. j selbst soll ferner mit m gleichgesetzt werden. Der Dreiecksungleichung $j_a - j_s \leqq j \leqq j_a + j_s$ entspricht dann nur noch die Einschränkung (4) $m_0 \leqq m$. Wir schreiben also:

$$\cos\vartheta = \frac{j^2 + j_a^2 - j_s^2}{2 j j_a} = \frac{m^2 + m_0 x}{m(m_0 + x)},$$

und daher wird nach (3)

$$\operatorname*{Lim}_{x \to \infty} \cos\vartheta = \frac{m_0}{m} = \cos\Theta, \qquad \operatorname*{Lim}_{x \to \infty} \vartheta = \Theta. \tag{8}$$

[1]) NB. nicht die vom Standpunkt des Beobachters abhängigen Intensitäten. Vgl. R. de L. Kronig, l. c. H. Hönl, ZS. f. Phys. **31**, 340, 1925.

Da j und m bzw. den Gesamtdrehimpuls von Atom und Molekel bedeutet, entspricht schließlich auch dem Quantengewicht $2j+1$ des Atoms das Quantengewicht $2m+1$ der Molekel.

Damit sind wir vorbereitet, in den Intensitätsformeln für die Multipletts zur Grenze überzugehen. Hierbei halten wir uns an die in Anmerkung 2, S. 804, zuerst genannte Darstellung der Intensitätsausdrücke. Wir beziehen wie dort j bzw. m im folgenden jeweils auf den größeren der beiden Werte für Anfangs- und Endzustand. Wir formen zunächst die l. c. (§§ 1 und 5) eingeführten Funktionen P, Q und R gemäß (6) und (7) um:

$$\left.\begin{aligned} P(j) &= (j+j_a-j_s)(j+j_a+j_s+1) = (m+m_0)(m+x+1),\\ Q(j) &= -(j-j_a+j_s+1)(j-j_a-j_s) = (m-m_0+1)(m-x),\\ R(j) &= j(j+1)+j_a(j_a+1)-j_s(j_s+1)\\ &= m(m+1)-m_0(x+1). \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Die Intensitätsformeln für $\Delta k = 0$ schreiben sich dann [Gl. (15) und (20) der genannten Arbeit, von einem Normierungsfaktor $(2j_s+1)\dfrac{2j_a+1}{j_a(j_a+1)}$ abgesehen]:

$$\left.\begin{aligned} J_0 &= \frac{2j+1}{j(j+1)}R^2(j) = \frac{2m+1}{m(m+1)}\{m(m+1)+m_0(x+1)\}^2,\\ J_\pm &= \frac{1}{j}P(j)\,Q(j-1) = -\frac{1}{m}\{m^2-m_0^2\}\{m^2-(x+1)^2\}. \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Wir dividieren durch x^2 und gehen zur Grenze $x=\infty$ über. Man erhält:

$$\left.\begin{aligned} i_0 &= \operatorname*{Lim}_{x\to\infty}\frac{1}{x^2}J_0 = (2m+1)\frac{m_0^2}{m(m+1)},\\ i_\pm &= \operatorname*{Lim}_{x\to\infty}\frac{1}{x^2}J_\pm = \frac{m^2-m_0^2}{m}. \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Nach der Ableitung befriedigen die Ausdrücke (11) die Summenregeln. Es ist

$$\sum i = i_-(m)+i_0(m)+i_+(m+1) = 2m+1.$$

i_0 und $i_\pm$ stellen — vom Boltzmannschen Temperaturfaktor abgesehen — die Intensitäten der Bandenlinien in Nullzweig, positivem und negativem Zweig dar[1]). Die Form der Ausdrücke (11) läßt ohne weiteres

[1]) Im Gegensatz zu den Multiplettintensitäten (10), wo J_0 im allgemeinen dem intensivsten Zweige entspricht, konvergiert hier i_0 mit wachsendem m gegen 0. Dieses entgegengesetzte Verhalten kommt beim Grenzübergang dadurch zustande, daß das Minimum von J_0, welches sich im Falle $j_s > j_a$ unter Umständen zu einem

noch die von der Statistik und vom Korrespondenzprinzip herrührenden Bestandteile erkennen, welche allerdings hier untrennbar ineinander verschmolzen sind.

Für $m_0 = 0$ gehen unsere Intensitäten in die von Fowler für den Fall der einfacheren Rotationsschwingungsspektren ohne Nullzweig angegebenen Intensitätswerte

$$i_0 = 0, \qquad i_\pm = m \tag{12}$$

über, wie es sein muß. Die Gleichungen (12) enthalten zugleich das Verbot $\Delta m = 0$ für den Rotator in Übereinstimmung mit dem Korrespondenzprinzip. Allgemein bedeutet m_0 nach (4) und (6) den Minimalwert von m [1]).

Der Boltzmannsche temperaturabhängige Faktor, welcher erst den Intensitätsverlauf der Banden im ganzen charakterisiert, wird vielleicht die Symmetrie der Intensitäten zwischen positivem und negativem Zweig stören, und zwar für Emission in entgegengesetztem Sinne wie für Absorption [2]).

§ 3. Mögliche Banden des Typus $\Delta m_0 = \pm 1$. Es bietet keine Schwierigkeit, dieselben Überlegungen auf die Multiplettfälle $\Delta k = \pm 1$ zu übertragen. Dem entsprächen Bandenspektren, bei welchen m_0 um ± 1 springt. Spektren dieser Art dürften gegenwärtig wohl kaum bekannt

---

charakteristischen Auswahlverbot verschärft, ins Unendliche wandert. Die Konvergenz von J_0 gegen die Grenzfunktion i_0 ist in x „ungleichmäßig".

Im Gegensatz zu unserer Ableitung geht Herr Fowler zwar ebenfalls von (5) aus, benutzt aber aus (5) nur die Tatsache, daß sich die Intensitäten i als quadratische Funktionen in $\cos\Theta$ ausdrücken lassen. Seine Endformeln haben aber kaum mehr formale Ähnlichkeit mit der korrespondenzmäßigen Form (5). Während für $m \to \infty$ das Korrespondenzprinzip $\operatorname{Lim} \frac{i_0}{i_\pm} = 0$ verlangt, setzt Herr Fowler den asymptotischen Wert dieses Verhältnisses endlich voraus. Die Abweichung von den korrespondenzmäßig zu erwartenden Intensitäten ist für i_0 besonders auffallend: während die Intensitäten nach dem Korrespondenzprinzip und der Statistik asymptotisch wie $1/m$ abnehmen müssen, findet Herr Fowler Proportionalität mit m.

[1]) Wir erwähnen auch hier ausdrücklich, daß mit Gleichung (6) nichts über ganzzahlige oder halbzahlige Quantelung des mechanischen Drehimpulses um die Figurenachse der Molekel ausgesagt sein soll. Die diskreten ganzzahligen Werte von m_0 in unseren Intensitätsformeln (11) geben nichts als die „Numerierung" der möglichen Anregungen der Figurenachse wieder, ebenso wie die ganzzahligen Werte von m nur die Numerierung der möglichen Werte des Gesamtdrehimpulses kennzeichnen sollen.

[2]) Vgl. R. H. Fowler, l. c.

sein. Das korrespondenzmäßig geforderte Intensitätsverhältnis ist hier für entsprechende Linien [l. c. Gleichung (3), umgeformt]:

$$i_- : i_0 : i_+ = \tfrac{1}{2}(1 + \cos\Theta)^2 : \sin^2\Theta : \tfrac{1}{2}(1 - \cos\Theta)^2, \qquad (13)$$

und die Intensitätsformeln für die Multipletts werden [l. c. Gleichungen (3) und (6), von einem Faktor $\frac{2j_e + 1}{4j_a}$ abgesehen]:

$$\left.\begin{aligned} J_- &= \frac{1}{j} P(j) P(j-1) \\ &= \frac{1}{m}\{(m+m_0)^2 - (m+m_0)\}\{(m+x)^2 + (m+x)\}, \\ J_+ &= \frac{1}{j} Q(j) Q(j-1) \\ &= \frac{1}{m}\{(m-m_0)^2 + (m-m_0)\}\{(m-x)^2 - (m-x)\}, \\ J_0 &= \frac{2j+1}{j(j+1)} P(j) Q(j) \\ &= -\frac{2m+1}{m(m+1)}\{m^2 - m_0^2 + m + m_0\}\{m^2 - x^2 + m - x\}. \end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

Hieraus ergeben sich durch Grenzübergang die Intensitäten für die Bandenlinien:

$$\left.\begin{aligned} i_- &= \operatorname{Lim} \frac{1}{x^2} J_- = \frac{1}{m}(m+m_0)(m+m_0-1), \\ i_+ &= \operatorname{Lim} \frac{1}{x^2} J_+ = \frac{1}{m}(m-m_0)(m-m_0+1), \\ i_0 &= \operatorname{Lim} \frac{1}{x^2} J_0 = \frac{2m+1}{m(m+1)}(m+m_0)(m-m_0+1). \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

Bei der Normierung der Formeln (15) werden die Intensitätssummen gleich den doppelten Quantengewichten.

Die Gleichungen (14) und (15) gelten für beide Fälle $\Delta m_0 = \pm 1$, wenn wir unter m_0 jeweils den größeren der beiden Werte m_0 für Anfangs- und Endzustand verstehen.

§ 4. Beispiele. An den Schluß wollen wir noch zwei Zahlenbeispiele stellen.

Die beiden nachstehenden Tabellen entsprechen der kleinstmöglichen Anregung der Figurenachse und dürften daher den am häufigsten auftretenden Bandenspektren des betreffenden Typus entsprechen. Wie man sieht, ist das asymptotische Verhalten in den beiden Fällen ganz ver-

schieden. Während der „Nullzweig“ für $\Delta m_0 = 0$ mit wachsendem m gegen 0 abnimmt (trotzdem er den „Hauptlinien“ der Multipletts entspricht), wird er für $\Delta m_0 = -1$ (und ebenso für $\Delta m_0 = +1$) zum stärksten Zweig (entspricht „Satelliten 1. Ordnung“) und für große m asymptotisch doppelt so intensiv als der positive und negative Zweig („Hauptlinien“ und „Satelliten 2. Ordnung“).

$\Delta m_0 = 0, \quad m_0 = 1.$

m		1	2	3	4	5	...
	P	3	5	7	9	11	...
1	3	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$				
2	5	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{8}{3}$			
3	7		$\frac{8}{3}$	$\frac{7}{12}$	$\frac{15}{4}$		
4	9			$\frac{15}{4}$	$\frac{9}{20}$	$\frac{24}{5}$	
5	11				$\frac{24}{5}$	$\frac{11}{30}$	$\frac{35}{6}$
⋮	⋮					⋮	⋮ ⋮ .

$\Delta m_0 = -1, \quad m_0 = 1.$

m		1	2	3	4	5	...
	P	3	5	7	9	11	...
0	1	2					
1	3	3	3				
2	5	1	5	4			
3	7		2	7	5		
4	9			3	9	6	
⋮	⋮				⋮	⋮	⋮ ⋮ .

Die theoretischen Ergebnisse stimmen jedenfalls für $\Delta m_0 = 0$ qualitativ mit der Erfahrung überein. Im Falle $\Delta m_0 = \pm 1$ mag die theoretische Vorhersage des Intensitätsverlaufs unter Umständen zur Auffindung der betreffenden Banden beitragen.

Unserm hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Sommerfeld, in dessen Seminar wir die Anregung zu dieser Arbeit empfangen haben, danken wir für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit.

München, Institut für theoretische Physik, Juli 1925.

Versuch einer Theorie der Erscheinungen an der Kathode der Glimmentladung.

Von A. Güntherschulze in Charlottenburg.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juli 1925.)

Mit Hilfe der bekannten Eigenschaften der Elektronen und der Verteilung des elektrischen Feldes im Fallraum werden die Bedingungen für das Zustandekommen der Glimmentladung entwickelt. Ferner ermöglichen die von Hughes und Klein gemessenen Kurven der Ionisierungsausbeute der Elektronen in Abhängigkeit von ihrer Geschwindigkeit eine graphische Berechnung der von einem Primärelektron im Fallraum und Glimmlicht insgesamt gebildeten Ionenpaare. Diese Überlegungen und Rechnungen bilden die Grundlage für die Aufstellung einer Anzahl von Beziehungen zwischen der Dicke des Fallraumes, dem Kathodenfall, der Stromdichte und den verschiedenen Variablen.

Eine abgeschlossene Theorie der Erscheinungen an der Kathode der Glimmentladung zu geben, ist heute noch nicht möglich, weil verschiedene dazu erforderliche Grundlagen noch nicht bekannt sind. Andererseits erscheint die Führung durch eine Theorie nicht nur bei forschenden, sondern auch bei messenden Arbeiten auf diesem Gebiete unerläßlich. Es ist deshalb im folgenden der Versuch gemacht, eine solche Theorie so weit zu entwickeln, wie es nach den heutigen Kenntnissen der Gasentladung möglich ist. Gleichzeitig ist dabei hervorgehoben, an welchen Stellen die Lücken in unseren Kenntnissen die Feststellung quantitativer Zusammenhänge erschweren oder unmöglich machen. Die bisher entwickelten Theorien sind im Graetzschen Handbuch durch G. Gehlhoff zusammengefaßt worden, so daß ich mich hier mit diesem Hinweis begnügen kann.

A. Allgemeine Grundlagen.

I. Eigenschaften der Elektronen. a) Unterhalb der Anregungsspannung stoßen die Elektronen rein elastisch (bei mehratomigen Gasen nahezu elastisch) mit den Atomen zusammen. Nach dem Zusammenstoß ist jede Richtung gleich wahrscheinlich (diffuse Reflexion).

b) Beim Erreichen der Anregungsspannung V_a führt ein bestimmter geringer Bruchteil α_a der Stöße zur Anregung der getroffenen Atome und Emission der entsprechenden Linie. Bei weiter steigender Elektronengeschwindigkeit nimmt α_a nach Durchlaufen eines Maximums wieder ab. Bei manchen Linien fällt das Maximum mit V_a zusammen und die Abnahme von α_a mit zunehmender Elektronengeschwindigkeit ist so groß,

daß die Anregungsstöße bald unmerklich werden (Anregungsfunktion nach Seeliger).

c) Beim Erreichen der Ionisierungsspannung führt ein bestimmter Bruchteil α_i der Stöße zur Ionisierung. Bei weiter steigender Elektronengeschwindigkeit steigt α_i bis zu einem Maximum und nimmt dann wieder ab. Diese Ionisierungsfunktion ist für die Vorgänge an der Kathode von größter Wichtigkeit. Sie ist neuerdings für die meisten in Frage kommenden Gase von Hughes und Klein[1]) untersucht worden. Wegen ihrer Wichtigkeit sind die von beiden Forschern erhaltenen Kurven in Fig. 1 und 2 wiedergegeben. Die Kurven der Fig. 1 und 2 sind auf zwei Ordinatenmaßstäbe bezogen. Im einen Maßstab stellen sie die

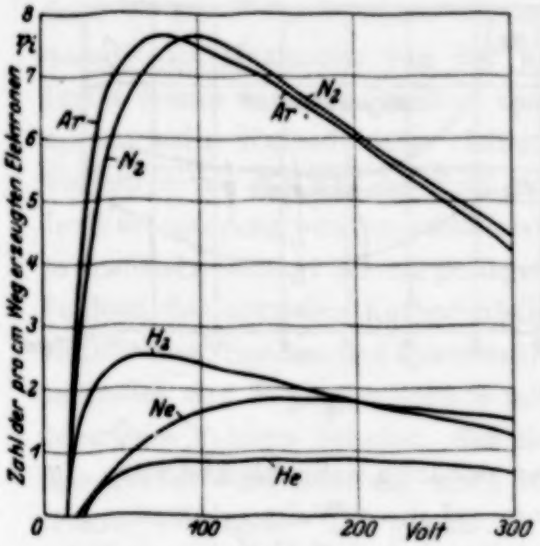


Fig. 1.

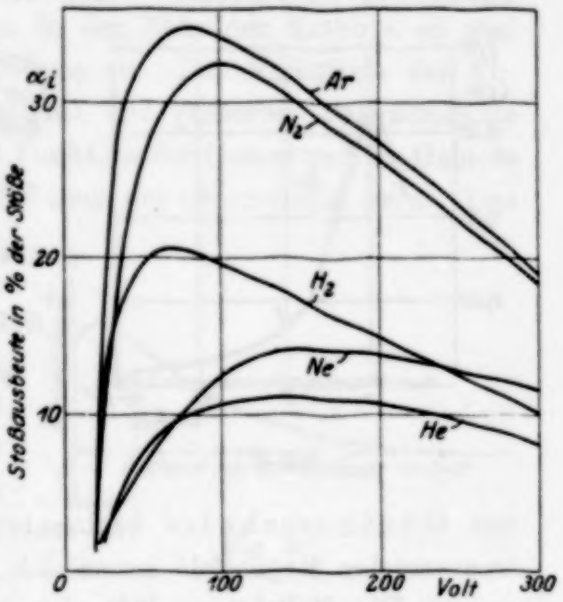


Fig. 2.

Zahl η_i der von einem Elektron der durch die Abszisse gegebenen Geschwindigkeit auf einem Wege von 1 cm im Gase von 1 mm Druck bei 0^0 C erzeugten Ionenpaare dar und sind demnach von irgendwelchen Annahmen über die freie Weglänge der Elektronen unabhängig. Im anderen Maßstabe geben sie den Bruchteil α_i der Stöße, der zur Ionisierung führt, wenn gaskinetische freie Weglängen angenommen werden.

d) Definiert man als mittlere freie Weglänge λ der Elektronen diejenige Strecke, die sie im Mittel ohne Richtungs- und Geschwindigkeitsänderung zurücklegen, so ist λ eine verwickelte, bisher nur graphisch für einige Gase und geringe Geschwindigkeiten ermittelte Funktion der

[1]) A. Ll. Hughes und Elias Klein, Phys. Rev. **23**, 450, 1924.

Elektronengeschwindigkeit. Fig. 3 und 4 geben die von verschiedenen Forschern gemessenen Werte. Leider erstrecken sie sich nur bis zu Elektronengeschwindigkeiten von 7 Volt, die für die Theorie des normalen Kathodenfalls ziemlich belanglos sind. Sie haben sämtlich bei diesen Geschwindigkeiten steigende Tendenz. Daraus folgt:

Mit zunehmender Elektronengeschwindigkeit nimmt die diffuse Reflexion mehr und mehr ab und die Bahnen der Elektronen verlaufen immer mehr geradlinig in der Feldrichtung. Das folgt auch aus dem scharfen Schatten, den Edgar Meyer und H. Schüler[1]) von Drähten, die in den Fallraum gebracht wurden, sowohl auf der Kathode als auch auf dem Glimmlicht erhielten. Bei merklicher diffuser Streuung der Elektronen im Fallraum wären diese Schatten unerklärlich. Auch die

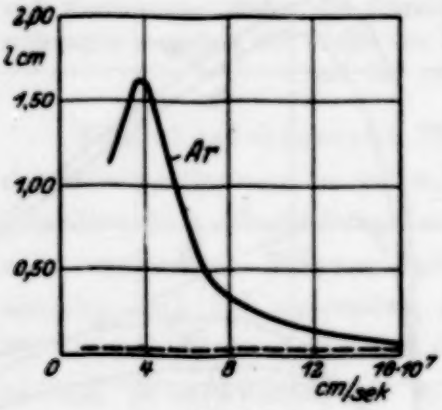


Fig. 3.

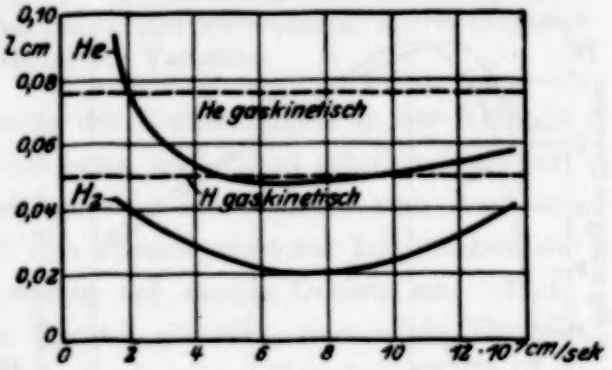


Fig. 4.

von Güntherschulze beobachteten scharfen Glimmlichtstreifen im transversalen Magnetfeld lassen sich nur auf diese Weise erklären.

e) Die Molisierung läßt sich bei den hohen Feldstärken und der geringen Ionenkonzentration im Fallraum vernachlässigen.

II. Die Kationen. a) Bei zentralem Stoß gegen Atome gleicher Masse verlieren die Kationen ihre gesamte Geschwindigkeit und werden dann in der Feldrichtung neu beschleunigt. Bei tangentialem Stoß behalten sie ihre Geschwindigkeit bei, erleiden aber nur eine geringe Richtungsänderung. Sie strömen also im wesentlichen in der Feldrichtung.

b) Die Ionisation durch den Stoß positiver Ionen ist so gut wie unbekannt. Aus den Erscheinungen an der Kathode der Glimmentladung scheint zu folgen, daß wenigstens beim normalen Kathodenfall durch die Kationen nur an der Oberfläche der Kathode selbst eine merkliche

[1]) E. Meyer und H. Schüler, Ann. d. Phys. **56**, 507, 1918.

Ionisation ausgelöst wird. Die Unkenntnis der positiven Stoßionisation ist das zweite Hindernis einer quantitativen Theorie der Glimmentladung.

B. Die speziellen Eigenschaften der Glimmentladung.

I. Das Feld im Fallraum. Ein weiteres Hindernis für die Aufstellung einer quantitativen Theorie ist die Unkenntnis der Feldverteilung im Fallraum des normalen Kathodenfalls. Bei einem Kathodenfall von mehreren tausend Volt, d. h. weit im Gebiet des anomalen Kathodenfalls, besteht im Fallraum die von Brose[1]) festgestellte, in Fig. 5 wiedergegebene Form der Feldverteilung, d. h. die Feldstärke ist im Glimmlicht Null, nimmt von der inneren Glimmkante nach der Kathode beschleunigt bis zu einem Maximum in der Nähe der Kathode zu und dann bis zur Kathode selbst wieder etwas ab. Das Verhältnis des Abstandes des Maximums von der Kathode zur gesamten Fallraumdicke dürfte ebenso wie seine Steilheit eine Funktion der Gasart und im Gebiete des normalen Kathodenfalls vielleicht auch der Stromdichte sein. Das Verfahren von Brose, das Feld aus der Verbreiterung von Spektrallinien zu ermitteln, versagt bei den geringen Feldern des normalen Kathodenfalls vollkommen. Sonden- und Querstrahlmethoden sind in diesem Gebiete mit derartigen Fehlern behaftet, daß sie eine genaue Feldverteilung nicht zu liefern vermögen. Die genaue Ermittlung des Feldes des Fallraumes erscheint mit den heutigen Mitteln der Experimentierkunst unmöglich. Es bleibt also nichts anderes übrig, als die von Brose festgestellte Feldverteilung auch für den Fallraum des normalen Kathodenfalls als wenigstens qualitativ richtig anzunehmen.

Fig. 5.

II. Der normale Kathodenfall V_n. Hinsichtlich des normalen Kathodenfalls V_n ist empirisch gefunden:

a) Temperatur: unabhängig unterhalb Weißglut.

b) Gasdruck: unabhängig.

c) Kathodenoberfläche: Vom Krümmungsradius der Kathode abhängig. Ferner bei einander zugekehrten Flächen einer Kathode geringer. Quantitatives noch nicht bekannt. Im Folgenden sind ebene Oberflächen angenommen.

---

[1]) E. Brose, Ann. d. Phys. **58**, 731, 1919.

d) Kathodenmaterial und Gasart:

$$V_n = \frac{(0{,}245\,M + 4)\,V_i \cdot \alpha \cdot \varphi}{3{,}58}, \qquad (1)$$

wo M das Atomgewicht, V_i die Ionisierungsspannung und α ein Stoßverlustfaktor des benutzten Gases ist. Für alle einatomigen Gase ist $\alpha = 1$. φ ist die Ablösearbeit der Elektronen des benutzten Kathodenmetalls. Die Gleichung (1) sagt aus:

1. Bei konstanter Gasart ist der normale Kathodenfall der Ablösearbeit der Elektronen proportional.

2. Bei konstantem Kathodenmetall ist der normale Kathodenfall um so größer, je größer das Atomgewicht, die Ionisierungsspannung und der Stoßverlustfaktor des benutzten Gases ist.

Die Beziehung 1 scheint genau, die Beziehung 2 jedoch nur im großen und ganzen erfüllt zu sein, gleich als ob in ihr noch nicht alle maßgebenden Faktoren erfaßt wären.

III. Die Fallraumdicke d_n. Für die Dicke d_n des normalen Kathodenfallraumes hat sich empirisch ergeben:

$$d_n = C \cdot \lambda \cdot V_i \cdot \varphi, \qquad (2)$$

wo λ die freie Weglänge der Gasmoleküle, V_i die Ionisierungsspannung und φ die Ablösearbeit der Elektronen des Kathodenmetalls ist.

Die Dicke des Fallraumes wäre hiernach also der freien Weglänge der Gasmoleküle, der Ionisierungsspannung und der Ablösearbeit der Elektronen proportional. Als Begründung der letztgenannten Abhängigkeit mögen die folgenden, bisher noch nicht veröffentlichten Messungen dienen:

Tabelle 1.

Kathodenmetall	d_n in H von 1 mm Druck	φ	$\frac{d_n}{\varphi}$
Mg	0,614	2,7	2,28
Al	0,669	3,0	2,23
Zn	0,807	3,4	2,37
Ta	0,823	—	—
Pb	0,839	—	—
Cd	0,869	—	—
Fe	0,880	3,7	2,38
Hg	0,890	4,1	2,17
Ni	0,893	—	—
Cu	0,893	4,0	2,23
C	0,900	—	—
Pt	1,026	4,4	2,33
		Mittel:	2,28

Daraus, daß bei Variation des Kathodenmetalls sowohl V_n als auch d_n proportional φ sind, folgt, daß die normale Feldstärke $\mathfrak{E}_n$ an der Kathode vom Kathodenmaterial unabhängig ist, eine für die Theorie der Funkenentladung sehr wichtige Tatsache, die erklärt, weshalb das Funkenpotential nicht vom Kathodenmetall abhängt.

IV. Die Stromdichte J_n. J_n, die Stromdichte des normalen Kathodenfalls, ergibt sich bei einigen Gasen mit guter, bei anderen mit weniger guter Annäherung aus der einfachsten Form der Raumladungsgleichung:

$$J_n = \frac{\sqrt{2}}{9\pi}\sqrt{\frac{e}{M}}\frac{V_n^{3/2}}{d_n^2}, \tag{3}$$

wo e die (einwertige) Ladung und M die Masse der positiven Gasionen ist.

Aus den Gleichungen (2) und (3) folgt:

$$J_n = \text{const}\, p^2 = \frac{\text{Const}}{\lambda^2}. \tag{4}$$

V. D. Für den Abstand D der Anode von der Kathode, in welchem die anodische Glimmhaut verschwindet, gilt

$$D = \text{const}\,.\,\lambda, \tag{5}$$

wobei die Konstante von der Gasart abhängt.

VI. δ. Der Abstand δ zweier einander gegenüberstehender parallelgeschalteter Kathoden, in welchem die Glimmschichten sich gegenseitig zu beeinflussen beginnen, ist ebenfalls λ proportional

$$\delta = \text{const}\,\lambda. \tag{6}$$

VII. Der anomale Kathodenfall. Für die Größen der anomalen Glimmentladung wurden folgende Beziehungen empirisch ermittelt:

$$\left.\begin{array}{lll} \text{a)} & V_a = C_1\sqrt[4]{J_a\lambda^2}, & \\ \text{b)} & d_a = C_2 J_a^{-5/8} & \text{aus der Raumladungsgleichung,} \\ \text{c)} & D = C_3 V_a^2\lambda & \text{in } N_2,\ O_2,\ H_2O, \\ \text{d)} & \delta = C_4 V_a^2\lambda & \text{nicht dagegen in } H_2. \end{array}\right\} \tag{7}$$

VIII. Von der Kathodenfallenergie $V_n j_n$ erscheinen insgesamt etwa 85 Proz. als Wärme an der Kathode.

IX. Ein in den Fallraum gebrachter fester Körper wirft sowohl auf die Kathode als auch auf das Glimmlicht einen scharfen Schatten.

X. Die Elektronen verlassen die Kathode mit sehr geringer Geschwindigkeit von einem bis einigen Volt (Kossel).

XI. Optische Erscheinungen.

a) In He und einigen anderen Gasen unmittelbar vor der Kathode eine sehr dünne lichtlose Zone, „Astonscher Dunkelraum".

b) Daran anschließend die nach der Anode zu allmählich verblassende kathodische Glimmhaut.

c) Daran anschließend eine lichtschwache, den größten Teil des Fallraumes einnehmende Zone.

d) Daran anschließend das negative Glimmlicht. Der Intensitätsanstieg vom Fallraum zum Glimmlicht ist in einigen Gasen erstaunlich schroff. Nach einem schnell erreichten Maximum („Lichtwulst") verblaßt das Glimmlicht asymptotisch nach der Anode hin. Das Maximum liegt für die verschiedenen Spektrallinien in verschiedenem Abstande von der Kathode, und zwar der Kathode um so näher, je größer die Anregungsspannung der Linien ist.

Die Theorie der Glimmentladung ist so zu gestalten, daß sie die unter I bis XI zusammengefaßten Erscheinungen mit Hilfe der unter A angeführten Grundlagen erklärt.

C. Die Theorie der Glimmentladung.

I. Entstehen der Glimmentladung. Die beiden planparallelen Elektroden K und A der Fig. 6 mögen in irgend einem verdünnten Gase einen Abstand d von 100 freien Molekülweglängen haben. An sie sei mit Hilfe eines Vorschaltwiderstandes R eine Gleichspannung E gelegt, die sich stufenweise steigern läßt. An den Elektroden liege eine Spannung V. Bei Stromlosigkeit ist $V = E$. Das Feld zwischen den Elektroden sei $\gamma = \frac{V}{d}$. (8)

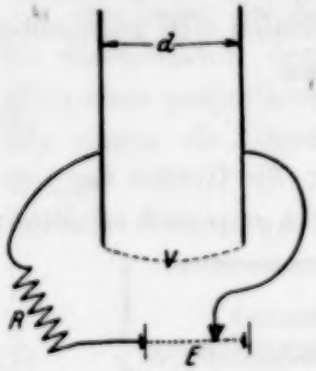


Fig. 6.

Durch den Photoeffekt oder die durchdringende Strahlung werden an K dauernd, wenn auch in äußerst geringer Menge, Elektronen frei. Diese wandern im Felde γ nach A. Ist V genügend groß, so erzeugen sie auf ihrem Wege durch Stoßionisierung neue Ionenpaare. Die dabei entstandenen Elektronen ionisieren ihrerseits. Die Ionenmenge schwillt von K nach A an. Die von einem von K ausgehenden Elektron in dem Raume zwischen K und A auf diese Weise insgesamt erzeugten N Elektronen wandern nach A, die N Kationen nach K. Ist die Energie der N Kationen groß genug, so lösen sie von der Kathode n Elektronen ab.

Ein konkretes Zahlenbeispiel erleichtere den Überblick über die Erscheinung. Es sei $V = 500$ Volt, $N = 20$, der mittlere Weglängengradient $\xi = 5$ Volt. Es handelt sich darum, die Energieverteilung zu berechnen, mit der die N Kationen auf K auftreffen. Diese Energie setzt sich aus der auf der letzten freien Weglänge erlangten und der bei Beginn dieser Weglänge bereits vorhandenen Energie zusammen.

Da ein Kation beim Stoß gegen ein Molekül gleicher Masse im Mittel die Hälfte seiner Energie verliert, besitzen die Kationen, wenn sie eine größere Anzahl freie Weglängen bei einem mittleren Gradienten von 5 Volt durchlaufen haben, im Mittel vor dem Stoß eine Energie von 20 Volt und nach dem Stoß von 15 Volt. Also ergibt sich mit Hilfe der Annahme, daß die wirklichen Geschwindigkeiten um die mittlere nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz gruppiert sind, folgende Energieverteilung der 20 Kationen:

Tabelle 2.

Von 20 Kationen haben eine größere Energie als	10 Volt	14
	15 „	10
	20 „	8
	30 „	5
	50 „	1

Nun sei eine Mindestenergie von 30 Volt zur Ablösung von Elektronen nötig und die Stoßausbeute sei 10 Proz. (willkürliche, nur zur Veranschaulichung dienende Abnahme). Dann ist in diesem Falle $n = 0{,}5$.

Steigt V, so steigt N schnell und n noch viel schneller. Solange aber $n < 1$ ist, ist die Stromstärke durch die Zahl der durch Fremdwirkung von K losgelösten Elektronen begrenzt, also außerordentlich gering. Sobald aber V eine solche Stufe erreicht, daß $n > 1$ wird, beginnt der Strom bei konstant gehaltenem V rapide zu steigen.

Dann gilt für den Strom zwischen K und A folgendes:

1. Die Dichte der Elektronen nimmt von K nach A schnell zu. Die Feldstärke also von K nach A schnell ab.

2. Die Elektronen wandern nach A, die Kationen nach K. Die Dichte der Kationen überwiegt die Dichte der Elektronen in der Nähe von K sehr stark. Es entsteht also vor K eine positive Raumladung, die ebenfalls zu einer Konzentration des Feldes vor K führt.

Wird mit C eine zu den Elektroden parallele Ebene bezeichnet, in welcher die Feldstärke durch die Wirkung von (1) und (2) so gering geworden ist, daß sie gegenüber der Feldstärke vor K vernachlässigt werden kann, so ergibt sich: Sobald bei steigendem V $n > 1$, wird die

bis dahin unselbständige Entladung labil. Der Strom beginnt zu steigen, die Zone C löst sich von A ab und rückt gegen K vor.

C ist die Zone, in der die vor K große Raumladung Null geworden ist. Diese Raumladung kann nur Null werden, wenn die von K ausgehenden Elektronen sich so stark vermehrt haben, daß sie die Raumladungswirkung der Kationen neutralisieren. Also rückt C so weit gegen K vor, während gleichzeitig J steigt und V (durch R) sinkt, bis bei einem bestimmten d_a und V_a die Elektronenvermehrung gerade zur Kompensation des positiven Raumladungsfeldes ausreicht.

Dann ist die Entladung wieder stabil, d_a ist die Fallraumdicke, V_a der Kathodenfall, j_a die Stromdichte der Glimmentladung und C die der Kathode zugewandte Glimmlichthaut.

Nun läßt sich die Elektronenvermehrung im Gebiete K bis C aus den Versuchen von Hughes und Klein ziemlich genau berechnen. Das Verfahren ist folgendes: Für ein gegebenes V_a und d_a wird mit Hilfe der von Brose gemessenen Feldverteilung die Kurve des Potentialanstieges von der Kathode zur Glimmlichtkante konstruiert. Die Unsicherheit, die in dieser Kurve durch die nur qualitative Kenntnis der Broseschen Feldverteilung hineinkommt, ist gering, da die beiden Endpunkte der Kurve durch V_a und d_a gegeben sind. Aus dieser Potentialkurve ergeben sich die Energien der Elektronen als Funktion des Abstandes x von der Kathode, da die Verluste der elastischen Stöße bei ihrer geringen Anzahl zu vernachlässigen sind und daraus mit Hilfe der Messungen von Hughes und Klein ohne irgendwelche Annahmen über die freie Weglänge die pro Zentimeter Weg vom Primärelektron erzeugten Sekundärelektronen als Funktion des Abstandes x von der Kathode. Diese Darstellung ist aber nur eine erste Annäherung. Denn infolge der Ionisierung ist die Energie der Elektronen um die Ionisierungsenergie kleiner, als der durchlaufenen Potentialdifferenz entspricht. Also ist die Kurve der Elektronenenergie unter Berücksichtigung dieses Umstandes neu zu zeichnen und das Verfahren damit zu wiederholen. Diese zweite Annäherung genügt fast stets. Die graphische Integration der so erhaltenen Kurve der Sekundärelektronen gibt die insgesamt vom Primärelektron unmittelbar erzeugten Sekundärelektronen als Funktion von x. Sodann wird die Strecke d_a in eine größere Anzahl Abschnitte zerlegt und für jeden Abschnitt das gleiche graphische Verfahren auf die Sekundärelektronen angewandt. Die Summe aller so erhaltenen Kurven ist dann die von einem Primärelektron insgesamt unmittelbar und mittelbar im Fallraum erzeugte Elektronenmenge als Funktion von x. Das Ver-

fahren läßt sich in das Glimmlicht hinein fortsetzen und liefert bei genügender Ausdehnung sämtliche von einem Primärelektron im Fallraum und Glimmlicht erzeugten Elektronen. In Fig. 7 ist es in dieser Weise für He, Ne, Ar, H_2, N_2 für den Fallraum und in Fig. 8 für N_2 im Fallraum und Glimmlicht durchgeführt. Im allgemeinen genügt die Kenntnis der gesamten Elektronenmenge ohne ihre örtliche Verteilung.

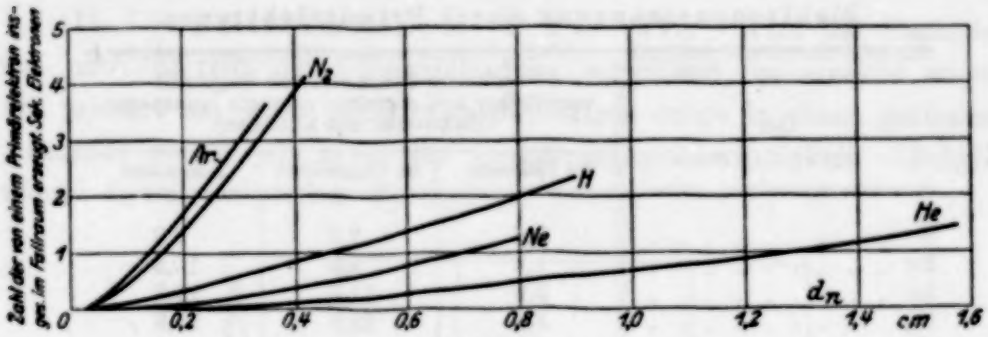


Fig. 7.

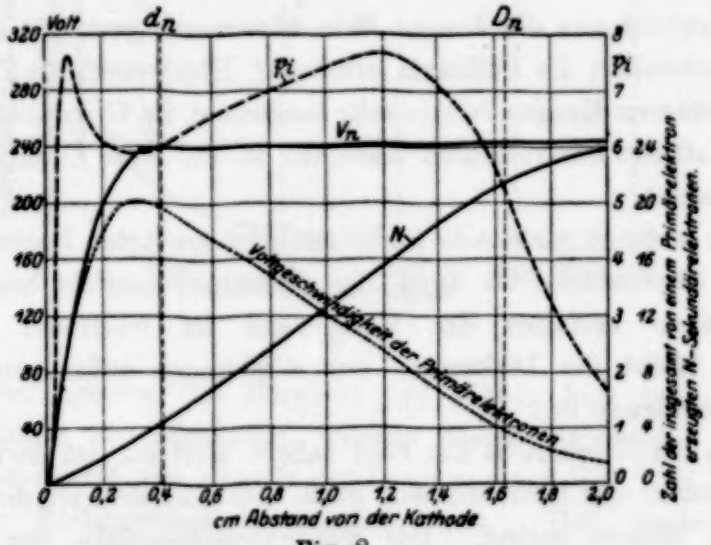


Fig. 8.

Diese wird erhalten, indem für jeden Abschnitt des Fallraumes das Produkt aus der in ihm entstandenen Elektronenmenge und der mittleren Potentialdifferenz gegen das Glimmlicht gebildet wird. Diese mittlere Energie jedes Abschnitts, die die Elektronen dieses Abschnitts auf ihrem Wege zum Glimmlicht erlangen, wird von ihnen teils zur Anregung, teils zur Ionisierung verwandt. Der Bruchteil, der auf die Anregung entfällt, ist stark von der Elektronengeschwindigkeit abhängig, bei größeren Elektronengeschwindigkeiten recht gering und quantitativ nicht bekannt. Im folgenden ist er pauschal mit 10 Proz. angesetzt. Es ergibt

sich dann die Gesamtzahl der von einem Primärelektron gebildeten Elektronen, wenn die Summe der Elektronenenergien aller Abschnitte durch $1{,}1 \cdot V_i$ geteilt wird.

Dieses Verfahren ist für den normalen Kathodenfall an Pt mit einer Anzahl Gase durchgeführt worden. Tabelle 3 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 3.
Elektronenerzeugung durch Primärelektronen.

Gas	Von einem Primärelektron insgesamt unmittelbar und mittelbar erzeugte Ionenpaare (Elektronen und Kationen)		
	Im Fallraum	Im Glimmlicht	Zusammen
He	1,4	7,9	9,3
Ne	1,2	9,0	10,2
Ar	3,6	11,7	15,3
H_2	2,3	23,0	25,3
N_2	4,2	18,4	22,6

Es entsteht nun die Frage: Wie können die geringen Mengen relativ sehr schneller, im Fallraum erzeugter Elektronen die Feldwirkung der viel größeren Mengen relativ sehr langsamer, im Glimmlicht erzeugter, auf die Kathode zuströmender Kationen in der Zone C aufheben? Die Antwort lautet:

1. Es strömen nicht alle im Glimmlicht erzeugten Kationen nach K. Denn die Stromstärke ist durch den Raumladungseffekt begrenzt. Die überschüssigen verfallen der Molisierung im feldfreien Glimmlicht. Trotzdem bleibt die Diskrepanz der Wirkungen außerordentlich groß. Das Entscheidende ist:

2. Da im Glimmlicht das Feld nahezu Null ist, ist dort die Dichte der Elektronen und Kationen sehr groß. Im Fallraum ist die Dichte der Elektronen äußerst gering. Das Konzentrationsgefälle der Elektronen vom Glimmlicht in den Fallraum hinein ist sehr groß. Daraus folgt bei der außerordentlichen Beweglichkeit der Elektronen eine sehr starke Diffusion in den Fallraum. Die in den Fallraum diffundierenden Elektronen geraten jedoch alsbald in dessen Gegenfeld, werden gebremst und zur Umkehr gezwungen und irren so zwischen Fallraum und Glimmlicht hin und her.

Diese große Elektronendiffusion ist die Ursache davon, daß die Zone C so weit an K heranrücken kann, bis nur noch die in Tabelle 3 angegebene geringe Elektronenvermehrung stattfindet. Diese ist aber offenbar unter den gegebenen Verhältnissen unbedingt zur Herbeiführung

der Feldneutralisation nötig, so daß ein weiteres Heranrücken von C an K unmöglich ist.

Wenn sich nun auch dieser Prozeß der Feldneutralisierung durch die Elektronenvermehrung und die Elektronendiffusion wegen seiner Kompliziertheit rechnerisch nicht erfassen läßt, so läßt sich doch mit seiner Hilfe eine Analyse der Abhängigkeit der Größen V und d von den verschiedenen Variablen durchführen.

II. Die Fallraumdicke d. a) $d = f(V)$. Wird der Kathodenfall nach Eintritt der Glimmentladung vergrößert, so erreicht sowohl das primäre als auch jedes Sekundärelektron schon in einem geringeren Abstande von K als zuvor die Ionisierungsgeschwindigkeit. Folglich nimmt d_a mit steigendem V_a ab.

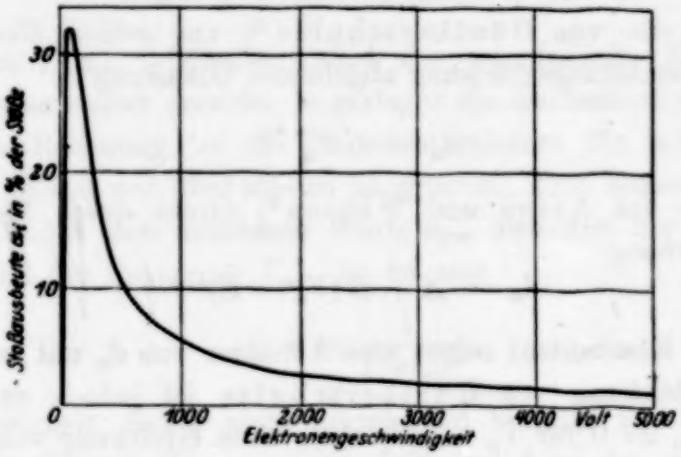


Fig. 9.

Nach den Kurven von Hughes und Klein hat aber jede Stoßionisierungskurve ein Maximum, jenseits dessen sie wieder abnimmt. Diese Abnahme setzt sich jenseits der Spannung von 300 Volt bei weiter zunehmender Elektronengeschwindigkeit fort. Die Ausbeute wird schließlich sehr gering. Für hohe Elektronengeschwindigkeiten haben also die Ausbeutekurven den Charakter der Fig. 9. Hiernach erreicht das Elektron bei hohem Kathodenfall zwar sehr schnell eine beträchtliche Stoßausbeute, überschreitet die Zone merklicher Ausbeute aber auch ebenso schnell wieder. Wird die Breite der Zone merklicher Ausbeute klein gegen die mittlere freie Weglänge der Elektronen, so wird das Ionisierungsvermögen der Elektronen im Fallraum sehr gering, d_a muß also groß werden.

Kehren wir zu niedrigen V_a-Werten zurück und lassen wir V_a abnehmen, so nimmt d_a nach dem Vorstehenden zu. Es sinkt also der

Weglängengradient, sowohl weil V_a ab-, als auch weil d_a zunimmt. Also nimmt n schnell ab.

In dem Augenblick, in dem V_a so klein und in Verbindung damit d_a so groß geworden ist, daß gerade $n = 1$, ist die untere Grenze der Existenzmöglichkeit der Glimmentladung erreicht: Es gibt eine ganz bestimmte Mindestspannung V_n und Höchstdicke d_n, den normalen Kathodenfall und die normale Fallraumdicke der Glimmentladung.

Über die Funktion $d_a = f(V_a)$ läßt sich also zusammenfassend sagen: Bei einem bestimmten Mindestwert von $V_a = V_n$ setzt d_a mit einem Maximalwert d_n ein, nimmt mit steigendem V_a ab, erreicht bei Spannungen von schätzungsweise einigen tausend Volt ein Minimum und steigt bei weiter steigender Spannung wieder.

In experimenteller Hinsicht ist hierzu zu sagen:

Sowohl die von Güntherschulze [1]) aus seinen Messungen mit Hilfe der Raumladungsgleichung abgeleitete Gleichung

$$d_a = C V_a^{-5/2}, \tag{9}$$

als auch die von Aston und Watson [2]) direkt durch Messungen ermittelte Gleichung

$$d_a = A + B(V_a - E)^{-1} \tag{10}$$

(A, B und E Konstanten) zeigen eine Abnahme von d_a mit zunehmendem V_a. Die Gleichung von Güntherschulze ist jedoch zu verwerfen, weil sie zu $d_a = 0$ für $V_a = \infty$ führt. Die Gleichung von Aston ist etwas besser, weil nach ihr für $V_a = \infty$ $d_a =$ Const ist. Das geforderte Minimum gibt sie ebenfalls nicht. Die experimentelle Ermittlung von d_a bei hohem Kathodenfall ist sehr schwierig. Bei Gasdrucken von Millimetern ist sie unmöglich, weil die Glimmentladung in den Lichtbogen umschlägt. Bei den geringen Gasdrucken, bei denen dieser Umschlag nicht mehr stattfindet, rechnet die Strecke, die ein Primärelektron bei hohem Kathodenfall zurücklegt, bis es seine gesamte Energie durch Stoßionisierung verloren hat, das heißt also die Dicke des Glimmlichtes, nach Metern. Von den gesamten auf dieser Strecke erzeugten Kationen und Elektronen darf kein merklicher Bruchteil durch Diffusion an die Gefäßwände verloren gehen, wenn sich der Fallraum ungestört ausbilden soll. Also muß der Rauminhalt des Versuchsgefäßes nach Kubikmetern rechnen. In einem engen Geisslerrohr mit Scheibenkathode

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **20**, 1, 1923.
[2]) F. W. Aston und H. E. Watson, Proc. Roy. Soc. (A) **86**, 168, 1911.

senkrecht zur Rohrachse ist d_a sowohl wie V_a in erster Linie eine Funktion des Rohrdurchmessers.

b) $d_n = f(\lambda)$. Die Gleichung

$$d_n = C \cdot \lambda = \frac{C}{p} \tag{11}$$

(konstante Temperatur vorausgesetzt!) bedarf nach den bisherigen Ausführungen wohl keiner weiteren Worte.

Wird die Gasart variiert, so ist für λ die spezifische freie Weglänge der Elektronen in dem betreffenden Gase, d. h. die mittlere freie Weglänge beim Druck 1 mm zwischen der Elektronengeschwindigkeit Null und der dem normalen Kathodenfall entsprechenden zu setzen. Ist $\lambda = f(v)$ nicht bekannt, so ist als Notbehelf das gaskinetische λ zu verwenden.

c) $d = f(\alpha_i)$. Offenbar wird die erforderliche Elektronenvermehrung um so später erreicht, je geringer die Stoßausbeute α_i ist. Für eine genaue Rechnung ist die Stoßausbeutekurve für jedes Sekundärelektron zu bilden und über alle zu integrieren. Eine Näherungsrechnung begnügt sich mit dem mittleren Werte α_{im} zwischen der Ionisierungsspannung und der Spannung V_n. Es ist also

$$d = \frac{1}{f(\alpha_{im})}. \tag{12}$$

Die Schwierigkeit, daß λ nicht hinreichend bekannt ist, läßt sich umgehen, wenn (2) und (3) zusammengefaßt und d zu der von *H.* und *K.* gemessenen Anzahl Elektronen in Beziehung gesetzt wird, die pro Zentimeter Weg vom Primärelektron erzeugt werden.

Es wird dann also

$$d_n = \frac{1}{f(\eta_{im})}. \tag{13}$$

d) Es wurde bereits ausgeführt, daß d um so größer sein muß, je kleiner V und je größer V_i ist, also

$$d_n = f\left(\frac{V_i}{V}\right). \tag{14}$$

d_n ändert sich jedoch wesentlich langsamer als proportional $\frac{V_i}{V}$. Dieses ist also als Korrektionsglied aufzufassen. Zusammengefaßt bei konstantem Kathodenmaterial:

$$d_n = \frac{1}{f(\eta_{im})} + f\left(\frac{V_i}{V}\right). \tag{15}$$

Experimentelle Prüfung. Werte von d_n sind gemessen: erstens von Aston und Watson und durch die Gleichung

$$d = \frac{A}{P} + \frac{B}{\sqrt{C}} \tag{16}$$

dargestellt, wo A und B Gaskonstanten, P der Druck, C die Stromdichte ist. Leider geben Aston und Watson nicht die Stromdichte an, bei der d normal ist. Diese ist deshalb aus Messungen von Güntherschulze entnommen.

Zweitens von Güntherschulze. Beide Wertereihen sind in Tabelle 4 angegeben und gemittelt. Es handelt sich nun darum, zu versuchen, ob eine einfache Funktion von η_{im} diese Werte wiedergibt.

Tabelle 4.

Gas	d_n [1]) an Al-Kathode			$\eta_{im}^{3/4}$	d_n berechnet nach Gleichung 17
	nach Aston und Watson cm	nach Güntherschulze cm	Mittel cm		
He	1,78	1,32	1,55	0,804	1,49
Ne	—	0,637	0,637	1,26	0,95
Ar	0,327	0,285	0,306	4,22	0,285
H_2	0,695	0,724	0,710	1,63	0,738
N_2	0,262	0,305	0,284	3,98	0,302

Die Tabelle zeigt in der Tat, daß

$$d_n = \frac{1{,}2}{\eta_{im}^{3/4}} \tag{17}$$

die Messungen so gut wiedergibt, wie es bei den vielen bestehenden Unsicherheiten zu erwarten ist.

Nur Ne fällt heraus. Da für dieses nur eine d_n-Messung vorliegt, ist nicht unmöglich, daß diese infolge geringer Verunreinigungen, wogegen d_n sehr empfindlich ist, einen zu niedrigen Wert ergeben hat. Der Wert ist also nachzuprüfen.

e) $d_n = f(\varphi)$. Wird bei normalem Kathodenfall in einem gegebenen Augenblick die durch die Elektronenablösearbeit φ charakterisierte Kathode momentan durch eine andere von kleinerem φ ersetzt, so lösen die auf sie zuströmenden, von einem Elektron erzeugten N Kationen von ihr eine größere Anzahl Elektronen ab als zuvor. Folglich rückt die Zone C näher an K heran, d_n wird kleiner. Dadurch steigt der Weglängengradient, was nicht nötig ist. Also kann auch V_n abnehmen.

[1]) Bei 1 mm Druck.

Nach welchem Gesetz diese Abnahmen erfolgen, läßt sich nicht angeben, da die Ablösefunktion der Kationen an der Kathode unbekannt ist.

Experimentell ergibt sich die verblüffend einfache Tatsache, daß sowohl d_n, wie Tabelle 1 zeigt, als auch V_n proportional φ sind. Das heißt, der Weglängengradient und damit die Energie, mit der die Kationen auf die Kathode auftreffen, ist von φ unabhängig. Der Anteil der Elektronen an der Gesamtströmung unmittelbar vor der Kathode ist um so größer, je kleiner φ ist. Das hat beispielsweise zur Folge, daß die normale Stromdichte j_n den aus der einfachen Raumladungsgleichung

$$j_n = \frac{\sqrt{2}}{9\pi}\sqrt{\frac{e}{m}}\frac{V^{3/2}}{d^2} \tag{18}$$

berechneten Betrag um so mehr übertrifft, je kleiner φ ist.

III. Der Kathodenfall V. Weiter ist die Abhängigkeit des Kathodenfalls V von den Variablen abzuleiten.

a) $V = f(\varphi)$. Im vorstehenden wurde bereits ausgeführt, daß V zugleich mit φ abnehmen muß. Die einfache empirische Beziehung $V = \varphi_{el}$ läßt sich nicht ableiten, weil der Mechanismus der kathodischen Elektronenablösung durch Kationenstoß nicht bekannt ist.

b) Damit die auf die Kathode zuströmenden N Kationen von ihr Elektronen ablösen können, muß der Weglängengradient $\lambda = \frac{\lambda V_n}{d}$ eine bestimmte Größe haben. Es ist also

$$V_n = f\left(\frac{d}{\lambda}\right). \tag{19}$$

c) Es muß die nötige Anzahl N Kationen gebildet werden. Dazu muß V_n um so größer sein, je größer V_i ist. Also:

$$V_n = f(V_i). \tag{20}$$

d) Die Stoßwirkung eines Kations ist bei gleicher Energie um so kleiner, je größer seine Masse ist. Also:

$$V_n = f(M), \tag{21}$$

wo M das Atomgewicht des Kations ist.

e) Es müssen um so mehr Kationen erzeugt werden, je mehr im Glimmlicht durch Molisierung verloren gehen. Diese Molisierung ist bei den mehratomigen, elektronenfangenden Gasen besonders in Rechnung zu setzen. Ist also α ein Molisierungsverlustfaktor, so ist

$$V_n = f(\alpha). \tag{22}$$

Zusammengefaßt

$$V_n = f\left(\frac{d\,V_i\,M\,\alpha}{\lambda}\right). \tag{23}$$

In der folgenden Tabelle 5 ist der Ausdruck

$$C \cdot \alpha = \frac{V_n \cdot \lambda}{d\, V_i \sqrt{M}} \tag{24}$$

gebildet. $C \cdot \alpha$ sollte für die einatomigen Gase kleiner und konstant, für die mehratomigen größer sein. Die Tabelle zeigt, daß das im großen und ganzen der Fall ist. Es ist aber hier noch zu vieles unsicher, so daß der Stand dieser Frage noch unbefriedigend ist.

IV. Die Stromdichte j. Die Stromdichte im Fallraum ist durch den Raumladungseffekt der Kationen begrenzt. Werden Glimmlichthaut und Kathode als planparallele Grenzen des Fallraumes angesehen und die einfache Raumladungsgleichung

$$j_R = \frac{\sqrt{2}}{9\pi} \sqrt{\frac{e}{m}} \frac{V^{3/2}}{d^2} \tag{18}$$

benutzt, so werden zwei Fehler begangen. Infolge der nicht berücksichtigten Zusammenstöße der Kationen mit den Molekülen des Gases wird $j < j_R$. Infolge des nicht berücksichtigten Elektronenstoßes wird

Tabelle 5.

Gas	λ [1] cm	d_n [2] cm	V_n [2] Volt	V_i Volt	M	$\frac{\lambda V_n}{d V_i \sqrt{M}}$
He	$7{,}85.10^{-2}$	1,72	163	24,5	4	0,15
Ne	$5{,}51.10^{-2}$	0,72	152	21,8	20,2	0,12
Ar	$2{,}93.10^{-2}$	0,34	162	15,3	40	0,14
N_2	$2{,}71.10^{-2}$	0,34	233	17,1	28	0,21
H_2	$5{,}17.10^{-2}$	0,80	300	16,9	2	0,82
O_2	$2{,}9\ .10^{-2}$	0,31	370	15,5	32	0,40

$j > j_R$. Zufällig kompensieren sich beim normalen Kathodenfall und einer Anzahl Kombinationen Gas—Kathodenmetall beide Einflüsse sehr annähernd, so daß die einfache Raumladungsgleichung gute Werte gibt.

Nach dem Vorstehenden lassen sich nun nähere Voraussagen über diese Kompensation, d. h. also über die Größe des Verhältnisses $\frac{j}{j_R}$, der wirklichen Stromdichte zu der aus der einfachen Raumladungsgleichung berechneten, machen.

Da die von einer gegebenen Anzahl N Kationen von der Kathode losgelöste Elektronenmenge n um so größer ist, je kleiner φ ist, muß $\frac{j}{j_R}$ mit abnehmendem φ zunehmen.

[1]) Mittlere freie Weglänge der Elektronen (gaskinetisch) bei 1 mm Druck.
[2]) An Pt-Kathode bei 1 mm Druck.

Da ferner n mit dem Weglängengradienten $\frac{\lambda}{d} V_a$ wächst, muß auch $\frac{j}{j_R}$ im Gebiete des anomalen Kathodenfalls mit V_a zunehmen.

Über die erste Folgerung liegen keine Versuche vor. Die zweite wird durch eine Arbeit von J. W. Ryde [1]) bestätigt. Dieser findet bei sämtlichen untersuchten Gasen, daß $\frac{j}{j_R}$ mit V_a steigt und bei einem mittleren Kathodenfall gleich 1 ist.

Aus $d_n = C \cdot \lambda$ und der Raumladungsgleichung folgt $j_n = \frac{C}{\lambda^2}$ oder unter Voraussetzung konstanter Temperatur

$$j = Cp^2. \tag{25}$$

Da sich bei Änderung von λ die durch die Verwendung der Raumladungsgleichung bedingten Fehler prozentual nicht ändern, muß diese Beziehung genau erfüllt sein. Die Versuche ergeben, daß das der Fall ist, solange nicht Störungen durch Erwärmung des Gases auftreten.

Die empirisch in einem engen Bereich gefundene Gleichung

$$V_a = C_1 \sqrt[4]{j_a \lambda^2} \tag{26}$$

läßt sich theoretisch nicht halten.

V. D und δ. D ist diejenige Strecke, die die Primärelektronen zu durchlaufen vermögen, ehe ihre Geschwindigkeit unter die Ionisierungsgeschwindigkeit sinkt, also eine Art Reichweite. Daraus folgt ohne weiteres $D = C\lambda$. Das gleiche gilt für δ, den Abstand, in dem zwei einander zugewandte Flächen der Kathode einander zu beeinflussen beginnen. Daß D und δ dem Quadrat des Kathodenfalles proportional sind, läßt sich theoretisch nicht begründen, weil Reichweitemessungen von Kathodenstrahlen derartiger geringer Geschwindigkeiten nicht vorliegen.

VI. Die Energieverteilung an der Kathode. Vielfach wird als schwer erklärlich angesehen, daß 85 Proz. der Energie $j_n V_n$ als Wärme an der Kathode erscheinen, obwohl die durch Kationenstoß unmittelbar auf die Kathode übertragene, auf den letzten freien Weglängen gesammelte Energie der Kationen nur etwa 10 Proz. von $j_n V_n$ beträgt. Zugleich wird darauf hingewiesen, daß W. Wien in den Kanalstrahlen merkliche Mengen von Kationen beobachtete, deren Energie dem gesamten Kathoden-

[1]) Phil. Mag. 45, 1149, 1923.

fall entsprach. Daraus wurde gefolgert, daß der normale Stoßmechanismus hier nicht vorhanden sein könne.

Dazu ist folgendes zu bemerken: 1. Die Versuche von W. Wien sind bei anomalem Kathodenfall von mehreren tausend Volt ausgeführt. Dabei ist d_a etwa $^1/_3$ von d_n. Also ist der Weglängengradient mehr als 30mal so groß als bei normalem Kathodenfall, d. h. von der Größenordnung 150 Volt gegenüber 5 Volt beim normalen Kathodenfall. Es erscheint erklärlich, daß bei einem so hohen Weglängengradienten neue Erscheinungen, wie z. B. Umladungen, auftreten, die bei dem Weglängengradienten von 5 Volt vollständig fehlen: Die Versuche von W. Wien dürfen zur Erklärung des normalen Kathodenfalls nicht herangezogen werden.

2. Welcher Bruchteil der im Fallraum durch Stoßverluste an das Gas abgegebenen 90 Proz. von $j_n V_n$ sekundär an die Kathode gelangt, ist ein Wärmeleitungsproblem. Der Schwerpunkt dieser Verluste liegt etwa im Abstande $d/3$ von der Kathode. Also läßt sich das Wärmeleitungsproblem so vereinfachen: In einer ebenen Fläche wird eine Wärmemenge Q frei und erzeugt die Temperatur t. Parallel zu dieser Fläche verlaufen zwei Flächen der Temperatur t_0, die eine, die Kathode, im Abstande $d/3$, die andere, die Anode, in großem Abstande von z. B. $10\,d$. Dann gehen im gewählten Beispiel etwa 3 Proz. von Q zur Anode, alles andere zur Kathode. An ihr sollte also fast die gesamte Energie $V_n j_n$ als Wärme erscheinen. Daß nur 85 Proz. davon auftreten, liegt daran, daß die von K ausgehenden und die im Fallraum erzeugten Elektronen einen Teil der Energie zur Anode verschleppen.

VII. Die optischen Erscheinungen an der Kathode. Die Elektronen, die die Kathode mit geringen Geschwindigkeiten von der Größenordnung 1 Volt verlassen, müssen eine Strecke d_0 durchlaufen, ehe sie die Anregungsenergie V_a erreichen. Diese Strecke muß vollständig lichtlos sein, falls nicht die jenseits dieser Strecke angeregten Gasmoleküle nachleuchten, so daß sie durch Diffusion in die Zone d_0 gelangen, ehe sie ihre Anregungsenergie wieder verloren haben.

d_0 ist um so größer, je größer V_a und je kleiner die Feldstärke $\mathfrak{E}$ vor der Kathode ist. Aus den Kurven, die zur Ermittlung der Fig. 7 führten, läßt sich d_0 ablesen. Es ergibt sich bei einem Druck von 1 mm (Tab. 6).

d_0 ist zuerst von Aston im Helium und Wasserstoff beobachtet und nach ihm Astonscher Dunkelraum benannt. Aus Tabelle 6 folgt, daß von den übrigen Gasen nur noch in Neon Aussicht besteht, diesen Dunkelraum zu beobachten.

Nach Durchlaufen der Zone d_0 regen die Elektronen die Gasmoleküle zum Leuchten an. Der kräftige Einsatz dieses Leuchtens, seine Farbenverteilung und sein allmähliches Verblassen nach dem Glimmlicht hin sind ein Bild der Abhängigkeit der Anregungsfunktionen der verschiedenen Spektrallinien von der Elektronengeschwindigkeit.

Tabelle 6.

Gas	d_0 bei 1 mm Druck mm
He	1,25
Ne	0,55
Ar	0,14
H_2	0,25
N_2	0,09

Der Fallraum ist weiterhin lichtschwach, aber nicht lichtlos, weil erstens die Anregungsfunktionen bei größerer Elektronengeschwindigkeit zwar gering, aber nicht Null werden und zweitens Sekundärelektronen entstehen, die zwar in dem starken Felde die Zone großer Anregungsausbeute schnell durchlaufen, aber dabei doch hin und wieder anzuregen vermögen.

Der schroffe Anstieg der Lichtintensität an der Glimmlichtkante kommt dadurch zustande, daß erstens die Zahl derjenigen im Fallraum gebildeten Sekundärelektronen, die gerade noch die Anregungsenergie im Fallraum erreichen und im Glimmlicht unter optimalen Anregungsbedingungen eintreffen, bei der Annäherung an die Glimmkante groß wird, zweitens diese Elektronen infolge ihrer geringen Geschwindigkeit nicht wie die Primärelektronen geradlinig durch das Gas gehen, sondern diffus reflektiert werden, drittens das große Konzentrationsgefälle der Elektronen vom Glimmlicht in den Fallraum hinein diese Rückdiffusion außerordentlich verstärkt.

Es sind also die Erscheinungen, die zur scharfen Glimmlichtkante führen, die gleichen, die bei der geschichteten Entladung scharfe Schichtköpfe ergeben. Daraus folgt, daß die Glimmlichtkante um so schärfer ist, je steiler das Potentialgefälle vor der Glimmlichtkante, also je größer V/d ist. V/d ist am größten in Hg und O_2 an Pt-Kathoden, am kleinsten in He und Ne an Alkalikathoden. In Übereinstimmung damit ist die Glimmkante im ersten Falle sehr scharf, im zweiten sehr unscharf. Es spielen aber noch weitere Einflüsse hier hinein, deren Diskussion zu weit führt.

Der Lichtwulst des Glimmlichts wird durch die große Menge derjenigen Elektronen gebildet, die eine die Anregungsenergie nur wenig überschreitende Energie besitzen. Die anschließenden blasseren Teile des Glimmlichts werden durch die schnelleren, näher an der Kathode entstandenen Elektronen erzeugt, bis endlich die Primärelektronen ihre Energie durch Auslöschen der anodischen Glimmhaut noch in einem Abstande D von der Kathode dokumentieren, in dem das Glimmlicht bereits unmerklich geworden ist.

VIII. Feldstärke im Fallraum. Endlich ist zu der von Brose gemessenen Form des Feldes im Fallraum zu sagen, daß die von ihm gefundene Wiederabnahme der Feldstärke und die sie bedingende negative Raumladung dicht vor der Kathode durch die von der Kathode ausgehenden Elektronen verursacht sein dürfte, die bei ihrer geringen Anfangsgeschwindigkeit zunächst durch diffuse Reflexion und weiter durch den Energieverlust beim Anregen der Kathodenglimmhaut zum längeren Verweilen in der Nähe der Kathode gezwungen werden und infolgedessen die Raumladung der schnell auf die Kathode zufliegenden Kationen überkompensieren.

Methode zur Bestimmung des Reflexionsvermögens der Metalle als Funktion von Wellenlänge und Temperatur.

Von **W. J. Beekman** und **F. W. Oudt** in Utrecht.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juli 1925.)

Es wird eine Methode zur Bestimmung des Reflexionskoeffizienten von Metallen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Wellenlänge skizziert. — Für eine vorläufige Messung wurde Platin als Metall benutzt. — Die Wellenlängenabhängigkeit stimmt mit der Erwartung überein. — Die Temperaturabhängigkeit bietet Schwierigkeiten, da bei hoher Temperatur im Platin Strukturänderungen stattfinden.

Methode. Um den Reflexionskoeffizienten einer glühenden Metallfolie zu bestimmen, kann man folgendermaßen verfahren.

Das Licht einer Lichtquelle trifft das Metall, wird reflektiert und durch eine unter 45° gestellte Platte auf einen Spektrographen geworfen. So erhält man auf einer photographischen Platte eine Schwärzung, die durch das reflektierte und emittierte Licht verursacht wird. Dann wird auch die Emission der Folie gesondert aufgenommen. Emission und Emission mit reflektiertem Licht werden verglichen mit dem Licht derselben Lampe, das an einem Spiegel reflektiert wird, dessen Reflexionskoeffizient gesondert bestimmt ist. Die Vergleichung der Intensitäten geschieht auf photographischem Wege, wobei Intensitätsmarken mit Hilfe eines stufenartigen Spaltes gewonnen werden. Die Fig. 1 gibt in schematischer Darstellung die Aufstellung an, die zur Ausführung der Messung diente.

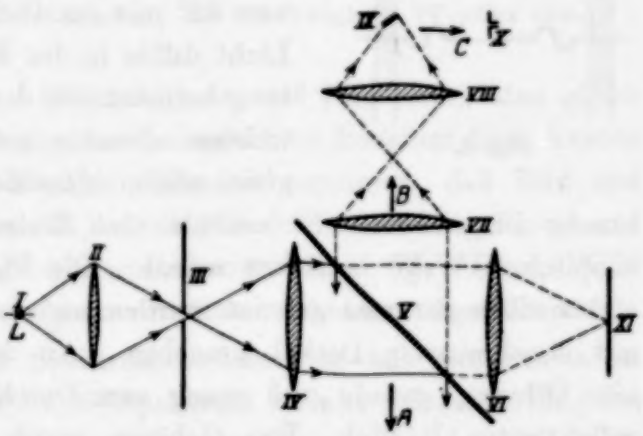


Fig. 1. I Lichtquelle; II, IV, VI, VII, VIII Linsen; III Diaphragma; V Glasplatte; IX Weiße Fläche; X Spalt eines Spektrographen; XI Platinfolie.

Als Lichtquelle L dient eine 6-Volt-Lampe, die durch eine konstante Batterie gespeist wird. Die Konstanz des Stromes wird mittels

eines Amperemeters kontrolliert. Die Lampe ist an die Zuleitungen angelötet, damit kein Übergangswiderstand auftritt. Die Strahlung ist daher so konstant wie möglich.

Die Linse II bildet den Glühfaden I auf das Diaphragma III von sehr kleiner Öffnung ab. Das Diaphragma ist also als Lichtquelle zu betrachten, welche ein Lichtbündel auf die Linse IV wirft. Die Linse IV erzeugt ein paralleles Bündel. Dies Bündel fällt auf eine Glasplatte V, welche unter einem Winkel von 45° zur Achse des Systems geneigt ist. Das Bündel wird von der Platte teilweise in die Richtung *A* reflektiert, teilweise nach Linse VI durchgelassen, derart, daß das Bild der Öffnung im Diaphragma auf eine Platinfolie XI bzw. einen Spiegel fällt. Das reflektierte Bündel füllt die Linse VI fast ganz aus, ist nach Durchgang durch diese Linse parallel und fällt wieder auf die Glasplatte V, so daß das Lichtbündel in die Richtung *B* reflektiert wird.

Das so reflektierte Bündel der Richtung *B* fällt auf eine Linse VII, dann auf eine Linse VIII, wodurch es konvergent gemacht wird, und schließlich auf eine diffus reflektierende weiße Fläche. Die weiße Fläche bildet einen Winkel von 45° mit der Richtung *B* und reflektiert das Licht diffus in der Richtung *C*. In dieser Richtung befindet sich der Spalt eines Spektrographen, welcher derartig aufgestellt ist, daß der Spalt gleichmäßig beleuchtet wird. Der Spalt ist stufenförmig ausgebildet. Er enthält vier Stufen, deren Breite auf mikroskopischem Wege bestimmt wurde. Die Platinfolie kann mittels eines elektrischen Stromes geheizt werden und ist von einem Asbestgehäuse mit abnehmbarem Deckel umgeben. An der Vorderseite befindet sich eine Öffnung, gerade groß genug zum Durchlassen der einfallenden und reflektierten Bündel. Das Gehäuse wurde angebracht, weil schwache Luftströme die Temperatur der Platinfolie sehr stark beeinträchtigen. Es ist klar, daß die Linsen VI, VII und VIII alles reflektierte Licht aufnehmen müssen. Um dies zu erreichen, war es nötig, die Apertur der Aufstellung sehr groß zu wählen.

Fig. 2.

Es zeigte sich, daß es nicht möglich war, die Platinfolie ohne weiteres an zwei Stativen zu befestigen, denn die Flolie dehnte sich infolge der Erwärmung aus und das Platin krümmte sich. Um diesen Übelstand zu vermeiden, wurde eine Folie von der obigen Gestalt benutzt (s. Fig. 2).

Mittels der oben beschriebenen Apparatur wurden nun auf einer photographischen Platte fünf Aufnahmen vereinigt, und zwar die folgenden:

1. Reflexion der kalten Platinfolie.
2. Die kombinierte Reflexion und Emission des Platins bei einer Temperatur T_1.
3. Die Emission des Platins bei derselben Temperatur T_1.
4. Wieder die Reflexion des kalten Platins.
5. Die Reflexion an einem geeichten Spiegel.

Während unserer Aufnahmen sorgten wir dafür, daß 1. die Temperatur T_1 konstant blieb. Dies wurde mittels eines optischen Pyrometers kontrolliert. Von der glühenden Platinfolie wurde mittels Linse L_1 ein Bild an der Stelle A entworfen, wo sich eine Glühlampe mit Kohlenfaden befand. Das Bild samt Glühfaden wurde mittels der Lupe L_2 anvisiert.

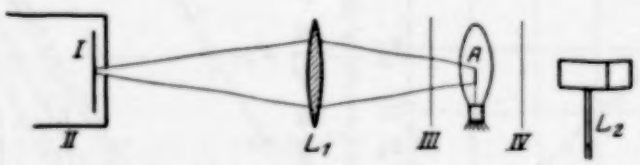


Fig. 3. I Platinfolie; II Asbestkästchen; III Abschwächer; IV rotes Glas.

Man regulierte den Strom des Glühfadens so, daß Bild und Faden gleich hell erschienen. Wenn man nun den Lampenstrom konstant ließ, konnte man leicht den Heizstrom der Platinfolie so regulieren, daß Bild und Glühfaden gleich hell bleiben; 2. daß die Bündel, welche von Platin und Spiegel reflektiert wurden, ganz innerhalb der Linsen VI, VII und VIII fielen; 3. daß die weiße Fläche ganz von diesen Bündeln ausgefüllt wurde.

Auf obengenannte fünf Spektren, welche jede aus vier Stufen bestanden, wurde ein He- und ein Ne-Spektrum zwecks Identifizierung der Wellenlänge superponiert. Die Spektren wurden in der Längsrichtung mittels des Mikrophotometers von Moll durchphotometriert.

Aus den Photogrammen wurden nun die Schwärzungskurven für jede Wellenlänge und jedes Spektrum abgeleitet. Hierzu teilten wir den Wellenlängenbereich (4700 bis 7000 Å) in Gebiete von $\pm$ 300 Å ein und nahmen an, daß die Schwärzungskurven für ein derartiges kleines Teilgebiet parallel seien. Die resultierende Schwärzungskurve wurde nun durch 80 bis 100 Punkte festgelegt[1]).

[1]) Beckman und Oudt, ZS. f. Phys. **29**, 267, 1924.

Für jede Wellenlänge bekamen wir also fünf Schwärzungskurven, entsprechend mit:

a) der Reflexion des kalten Platins,

b) der Reflexion und Emission des Platins bei der Temperatur T_1,

c) der Emission des Platins bei der Temperatur T_1,

d) der Reflexion des kalten Platins (nach der Heizung),

e) der Reflexion des Spiegels (s. Fig. 4).

Bei einem und demselben Ausschlage maßen wir die zu jeder Kurve gehörige Intensität. Ist diese:

α für die	S-Kurve,	δ für die	K_1-Kurve
β „ „	$K+E$- „	ε „ „	K_2- „
γ „ „	E- „		

so finden wir:

$$J_{K+E} = \frac{\alpha}{\beta} J_S, \tag{1}$$

$$J_E = \frac{\alpha}{\gamma} J_S, \tag{2}$$

$$J_{K_1} = \frac{\alpha}{\delta} J_S, \tag{3}$$

$$J_{K_2} = \frac{\alpha}{\varepsilon} J_S. \tag{4}$$

Hierin ist:

J_S = Intensität, reflektiert vom Spiegel,

J_{K+E} = „ „ und emittiert vom Pt bei der Temperatur T_1,

J_E = „ emittiert vom Pt bei derselben Temperatur T_1,

J_{K_1} = „ reflektiert vom kalten Pt vor der Erhitzung,

J_{K_2} = „ „ „ „ „ nach „ „

Gleichung (3) gibt uns also den Reflexionskoeffizienten des Pt vor der Erhitzung (K_1-Kurve, Fig. 5), abgesehen von einem Faktor, welcher gleich dem Reflexionskoeffizienten des Spiegels ist. Dieser ist in seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge folgendermaßen zu bestimmen: Von einer konstanten Lichtquelle wird mittels einer Linse ein konvergentes Bündel auf eine diffus reflektierende weiße Fläche geworfen, welche dem Stufenspalt eines Spektrographen gegenübersteht. Man erhält so eine Schwärzung auf einer photographischen Platte. Dann wird eine weitere Aufnahme gemacht, wobei das konvergente Bündel, ehe es auf die weiße Fläche fällt, an dem zu eichenden Spiegel reflektiert worden ist. Durch Vergleichung beider Schwärzungen kann man den Reflexionskoeffizienten des Spiegels als Funktion der Wellenlänge bestimmen.

Gleichung (4) gibt uns den Reflexionskoeffizienten von Pt nach der Erhitzung (K_2-Kurve, Fig. 5). Gleichung (1) und (2) geben uns den Reflexionskoeffizienten von Pt bei der Temperatur T_1 (H-Kurve, Fig. 5). Die gefundenen Resultate sind in Fig. 5 graphisch dargestellt.

Bemerkungen. Aus unseren Resultaten geht hervor, daß bei höheren Temperaturen der Reflexionskoeffizient zunimmt, was nicht mit der Erwartung in Übereinstimmung ist. Es bleibt immerhin die Frage, ob man bei unseren Messungen wohl von einem Reflexionskoeffizienten sprechen kann, denn es scheint, daß infolge der großen Erhitzung (1300° C) innerhalb der dünnen Platinfolie Strukturänderungen statt-

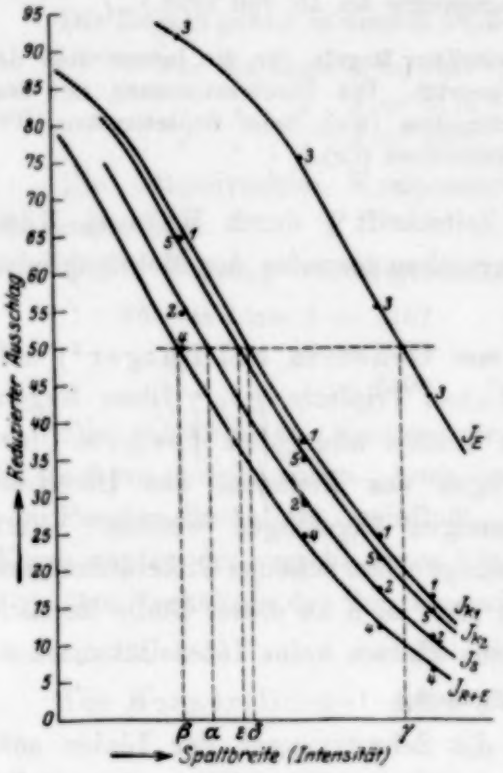


Fig. 4.

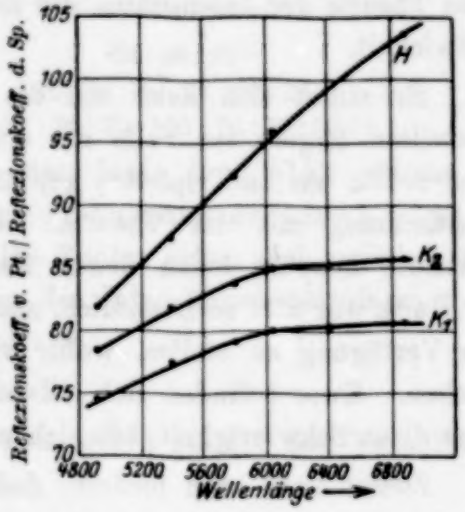


Fig. 5.

finden. Derartige Ergebnisse sind schon bemerkt worden. (Siehe R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **19**, 1, 1923; G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie, 2. Aufl., Leipzig 1921, S. 121—130.) Eine Andeutung in dieser Richtung liefert auch die Tatsache, daß wir für den Reflexionskoeffizienten von Platin vor und nach der Erhitzung Werte fanden, welche so verschieden waren, daß sie unmöglich durch Meßfehler erklärt werden konnten und also als reell betrachtet werden müssen.

Bei unserer Untersuchung hat uns Herr v. Dyck liebenswürdigerweise stets mit Rat und Tat zur Seite gestanden. Es ist uns ein Bedürfnis, ihm auch an dieser Stelle dafür unseren herzlichen Dank auszusprechen.

Intensitäten der Zeemankomponenten der Mehrfachlinien.

Von W. C. van Geel in Utrecht.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juli 1925.)

Es werden die von Helmut Hönl aufgestellten Regeln für die Intensitäten der Zeemankomponenten der Mehrfachlinien geprüft. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist befriedigend beim Oktettsystem (Mn), beim Septettsystem (Cr) und beim Quintettsystem (Cr).

Vor kurzem wurde in dieser Zeitschrift[1]) durch Helmut Hönl eine Theorie der Intensitäten der Zeemankomponenten der Mehrfachlinien entwickelt.

Er stützt sich dabei auf die von Ornstein und Burger[2]) aufgestellten Regeln im Falle des einfachen Tripletts (*ps*). Diese Regeln sind schon am Zn-Triplett[3]) geprüft worden und gaben eine gute Übereinstimmung mit der Theorie. Wegen des Neubaues des Utrechter Instituts konnten keine neuen Messungen angefangen werden. Herr Dr. Back war aber so freundlich, uns einige seiner schönen Gitteraufnahmen zur Verfügung zu stellen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle herzlich danken. Zwar befinden sich auf seinen Platten keine Intensitätsmarken, aber diese Schwierigkeit läßt sich umgehen.

Zuerst kann man fordern, daß die Schwärzungen der Linien aufgetragen gegen die theoretisch zu erwartenden Intensitäten eine glatte Kurve bilden, die das gewöhnliche Aussehen einer Schwärzungskurve hat.

Diese Kurve benutzen wir als Schwärzungskurve der Platte: Wenn sie nun auch das bekannte Intensitätsverhältnis anderer Linien auf derselben Platte richtig angibt, so ist mit großer Wahrscheinlichkeit der erste Ansatz richtig und die Messungen setzen uns in den Stand, die Theorie zu prüfen.

In unserem Falle ließ sich überdies die Schwärzungskurve mittels aufgespaltener Einfachlinien (Komponenten-Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 1) oft kontrollieren.

---

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 340, 1925.
[2]) Ebenda **29**, 241, 1924.
[3]) Ebenda **32**, 681, 1935.

Außerdem sollen natürlich auch andere aufgespaltene Mehrfachlinien auf derselben Platte, bei Benutzung der genannten Schwärzungskurve, im richtigen theoretischen Intensitätsverhältnis gefunden werden müssen.

Einfaches Triplett. Zuerst wurden die Ornstein-Burgerschen Regeln (beim Zn-Triplett schon bestätigt) auch am Mg-Triplett ($\lambda = 5167$, 5172, 5183) $2p - ms$ geprüft. Die Aufnahme war schon früher von Dorgelo in Tübingen gemacht worden.

Die Regeln geben in diesem Falle die folgenden Intensitätsverhältnisse:

Für die Linie	$\lambda = 5167$	**2 : 4 : 2**
„ „ „	$\lambda = 5172$	**3 : 3 : 6 : 6 : 3 : 3**
„ „ „	$\lambda = 5183$	**1 : 3 : 6 : 6 : 8 : 6 : 6 : 3 : 1**

Die fettgedruckten Komponenten sind die parallelen, die anderen die senkrechten.

Durch Messung wurde gefunden:

Für die Linie	$\lambda = 5167$	**23 : 46 : 23**
„ „ „	$\lambda = 5172$	**38 : 34 : 75 : 71 : 38 : 33**
„ „ „	$\lambda = 5183$	**? : 37 : 76 : 75 : 100 : 72 : 76 : 37 : ?**

Die schwächsten Komponenten der Linie $\lambda = 5183$ waren im Plattenkorn verschwunden. Auch sind die Intensitäten der Linie $\lambda = 5172$ vom Paschen-Backeffekt beeinflußt. Die Zahlen geben auch zwischen den Komponenten der verschiedenen Linien das Intensitätsverhältnis an.

Das Verhältnis der Summen wird also:

$$92 : 289 : 473.$$

Die Burger-Dorgeloschen Regeln geben hierfür das Verhältnis:

$$1 : 3 : 5$$

oder

$$95 : 285 : 475.$$

Mehrfachlinien. Oktettfall. Die Theorie wurde zuerst im Falle des Mn-Oktetts geprüft. Auf einer Platte befanden sich hier die Linien $\lambda = 4852$ $(s_4 p_5)$, $\lambda = 4783$ $(s_4 p_4)$ und $\lambda = 4752$ $(s_4 p_3)$.

Die Komponenten der Linie $\lambda = 4783$ waren nicht vollständig aufgelöst, diese Linie wurde also nicht durchgemessen.

Um die Schwärzungskurve der Platte zu erhalten, wurden die Schwärzungen der senkrechten Komponenten der Linie $\lambda = 4852$ gegen die dazugehörenden durch Hönl vorhergesagten Intensitäten aufgetragen. Die Intensitäten lassen sich für diesen Fall (Linie $s_4 p_5$, $\Delta j = +1$, $j = 3^5$) sofort aus dem von Hönl angegebenen Schema herleiten [1]). Fig. 1

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 348, 1925.

gibt das Schema; die parallelen (π-Komponenten) sind nach oben, die senkrechten (σ-) nach unten aufgetragen. Die Zahlen geben die relativen Intensitäten.

Die Schwärzungskurve hatte die normale Form einer Schwärzungskurve (Fig. 2). Die Ordinaten geben das Verhältnis geschwärzte : ungeschwärzte Platte, die Abszisse die Logarithmen der Intensitäten.

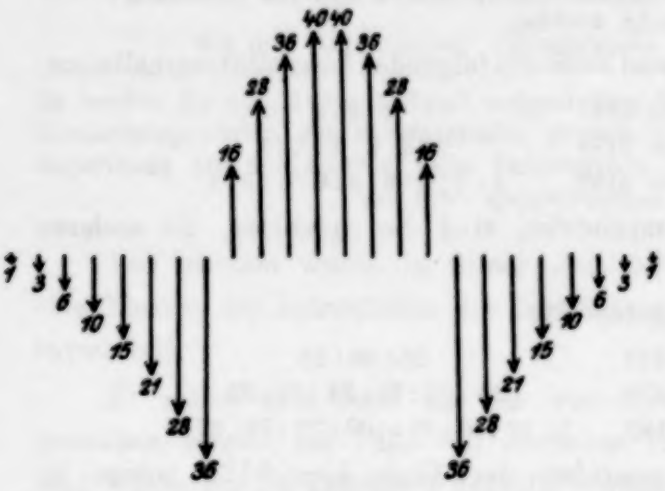


Fig. 1.

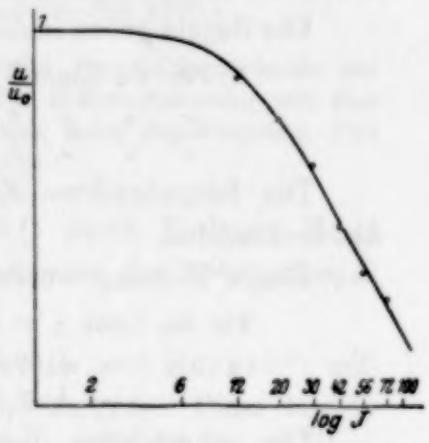


Fig. 2.

Mit Hilfe dieser Schwärzungskurve wurde nun das Verhältnis der Intensitäten der π-Komponenten bestimmt.

Dies Verhältnis war experimentell:

$$41 : 36 : 27{,}5 : 15,$$

wogegen die Tabelle

$$40 : 36 : 28 : 16$$

ergab.

Die Übereinstimmung ist also sehr gut.

Gerade wie in dem durch Hönl publizierten Zeemanschen Photogramm war auch hier die stärkste π-Komponente schwächer als die stärkste σ-Komponente und die Schwärzungskurve gab das Verhältnis der stärksten Komponenten

$$\pi : \sigma = 39 : 72.$$

Nach Hönl sollte das

$$\pi : \sigma = 80 : 72$$

sein.

Dies rührt wohl in erster Linie von Polarisationsvorgängen am Gitter her[1]).

[1]) P. Zeeman, Proc. Amsterdam, October 26, 1907.

Wir nehmen also auch im folgenden an, daß die Gitterpolarisation etwa 50 Proz. betragen hat. Zwar ist sie eine Funktion der Wellenlänge, aber im Wellenlängenbereich von etwa 500 Å ist diese Änderung nur gering.

Fig. 3 gibt das Photogramm der π- und σ-Komponenten der Linie $\lambda = 4852$ [1]).

Nun müssen auch die Komponenten der Linie $\lambda = 4752$ $(s_4 p_3)$ die guten Intensitätsverhältnisse zeigen.

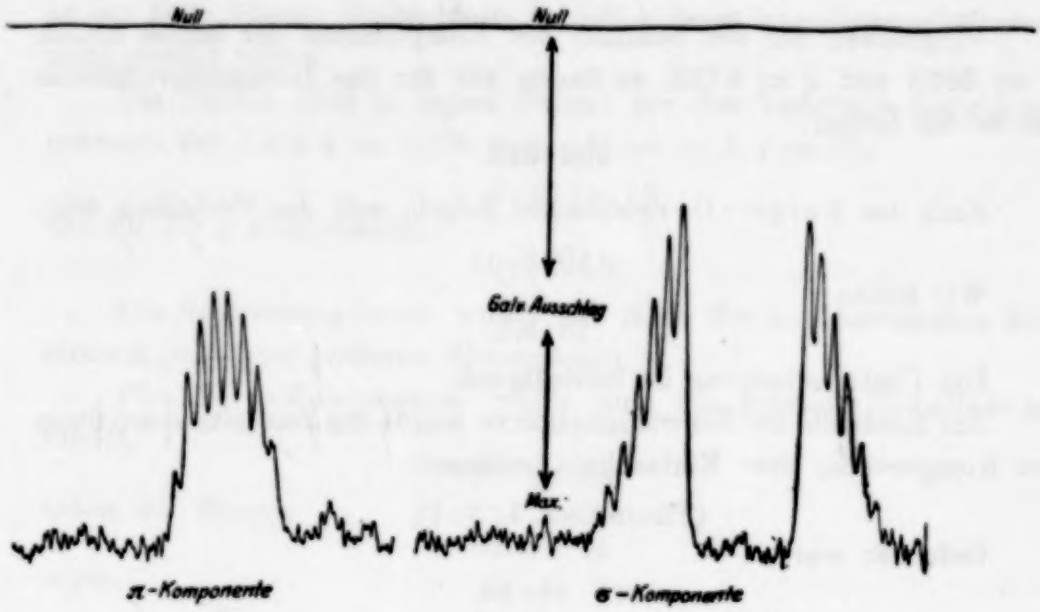


Fig. 3.

In diesem Falle $\Delta j = -1, j = 2^1/_2$, gibt die Hönlsche Tabelle für die π-Komponenten das Verhältnis:

$$54 : 45 : 25;$$

gefunden wurde

$$57 : 46 : 27,$$

für die σ-Komponenten das Verhältnis:

$$73^5 : 52^5 : 35 : 21 : 10^5 : 3^5;$$

gefunden wurde

$$70 : 56 : 37 : 22 : 12 : ?$$

Für das Verhältnis: stärkste π- zu stärkste σ-Komponenten eignete diese Platte sich nicht (wegen eines Fehlers). Sie wurde aber an einer

[1]) In einem früher publizierten Photogramm (ZS. f. Phys. **32**, 681, 1925) ist die Nullinie durch einen Druckfehler als krumme Linie dargestellt, es soll aber eine gerade Linie sein.

anderen Platte gemessen (die gleich gute Resultate gab). Das Verhältnis war für die stärksten Komponenten:

$$\pi : \sigma = 49 : 84$$

und sollte nach Hönl

$$\pi : \sigma = 96 : 84$$

sein.

Die früher eingeführte Gitterpolarisation von 50 Proz. gibt auch hier wieder das richtige Verhältnis $n.e$:

$$98 : 84.$$

Vergleichen wir die Summen der Komponenten der beiden Linien $\lambda = 4852$ und $\lambda = 4752$, so finden wir für das Intensitätsverhältnis der beiden Linien:

$$962 : 522.$$

Nach den Burger-Dorgeloschen Regeln soll das Verhältnis sein:

$$10 : 6.$$

Wir finden:

$$10 : 5{,}5.$$

Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Zur Kontrolle der Schwärzungskurve wurde das Intensitätsverhältnis der Komponenten einer Einfachlinie bestimmt:

(Theoretisch $1 : 2 : 1$).

Gefunden wurde:

$$18 : 36 : 18.$$

Auch das Verhältnis der parallelen und senkrechten Komponenten einer Triplettlinie $(p_1 s_1)$ gab das gute Verhältnis:

$$1 : 1 : 2 : 2 : 1 : 1.$$

Septettfall. Die Theorie wurde in diesem Falle an der Linie $\lambda = 4289{,}9$ vom Chromtriplett $s_3 p_3$ ($\Delta j = -1, j = 2$) geprüft.

Da diese Linie sich auf einer anderen Platte befand, wurde jetzt wieder die Schwärzungskurve mit Hilfe der Intensitäten der σ-Komponenten bestimmt.

Die Theorie gibt in diesem Falle für das Verhältnis der σ-Komponenten:

$$1 : 3 : 6 : 10 : 15$$

und für die π-Komponenten:

$$10 : 16 : 18.$$

Für das Verhältnis der π-Komponenten wurde gefunden:

$$9 : 14{,}5 : 18.$$

Für das Verhältnis der stärksten π- und σ-Komponenten gab die Tabelle:

$$18:15,$$

die Messungen gaben:

$$18:13^5.$$

Quintettfall. Dieser Fall wurde an Chromtriplett $\lambda = 5208$ (s_2p_3), $\lambda = 5206$ (s_2p_2), $\lambda = 5204$ (s_2p_1) geprüft.

Leider sind diese Aufspaltungen sehr stark vom Paschen-Backeffekt beeinflußt. Nun zeigt sich, daß die Komponenten der Linie 5208 an der Seite größerer Wellenlänge und auch die Komponenten der Linie 5204 an der Seite kleiner Wellenlänge bezüglich ihres Intensitätsverhältnisses nicht gestört waren.

Die Theorie gibt in diesen Fällen: für das Verhältnis der σ-Komponenten der Linie $\lambda = 5208$ $(s_2p_3, \Delta j = +1, j = 2)$:

$$1:3:6:10:15$$

und für die π-Komponenten:

$$10:16:18.$$

Die Schwärzungskurve wurde mit Hilfe der σ-Komponenten konstruiert (Seite der größeren Wellenlänge).

Für die π-Komponenten wurde dann das folgende Verhältnis gefunden:

$$27:42:54,$$

indem die Theorie

$$30:48:54$$

ergab.

Die π-Komponenten an der Seite kleiner Wellenlänge waren stark gestört. Das Verhältnis der stärksten σ- zur stärksten π-Komponente war:

$$90:54;$$

dies sollte aber

$$90:108$$

sein. Es ergibt sich also wieder eine Gitterpolarisation von 50 Proz.

Das stimmt genau mit mehreren auf dieser Platte gemessenen aufgespaltenen Einfachlinien, die alle das Verhältnis:

$$1:2:1$$

gaben

$$(29:58:29 \quad \text{und} \quad 32:65:32).$$

Für den Fall der Linie $\lambda = 5204$ $(s_2p_1, \Delta j = -1, j = 1)$ gibt die Theorie für die σ-Komponenten das Verhältnis:

$$1:3:6,$$

für die π-Komponenten:

$$6:8.$$

Es wurde gefunden für die σ-Komponenten:

$$45 : 20 : 8$$

gegenüber der Theorie

$$48 : 24 : 8.$$

Für die π-Komponenten wurde gefunden:

$$22 : 32^5$$

gegen

$$24 : 32.$$

Mit 50 Proz. Gitterpolarisation stimmt auch genau das Verhältnis der stärksten π- und σ-Komponenten. Das sollte sein:

$$6 : 8 \quad \text{oder} \quad 48 : 64;$$

gefunden wurde:

$$48 : 32$$

oder nach Korrektion:

$$48 : 64.$$

Die Summen der Intensitäten der Komponenten geben für die Linien 5208 und 5204 das Verhältnis:

$$490 : 160 \quad \text{oder} \quad 22{,}5 : 9,$$

indem die Burger-Dorgeloschen Regeln

$$21 : 9$$

liefern.

Die Schwärzungskurve wurde wieder mit Hilfe der Intensitäten mehrerer Einfachlinien-Komponenten kontrolliert. Diese gaben immer:

$$1 : 2 : 1.$$

Im allgemeinen ist die Übereinstimmung sehr befriedigend.

Utrecht, 30. Juni 1925.

Über die Abschirmungsdubletts der Bowen-Millikanschen Ultraviolettspektren.

Von **Albrecht Unsöld** in München.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1925.)

Die Bowen-Millikanschen Abschirmungsdubletts werden in ihrer Abhängigkeit von Z theoretisch untersucht und mit der Erfahrung verglichen.

Bald nach der Entdeckung der Spektren hochionisierter Atome erkannten Bowen und Millikan, daß auch hier sich die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten der Röntgenspektren wiederfinden. Die „Abschirmungsdubletts" im optischen Gebiet (z. B. die Wellenzahldifferenzen $2s - 2p$, $3s - 3p$, $3p - 3d$ usw.) unterscheiden sich jedoch von denen der Röntgenspektren dadurch, daß für die letzteren $\Delta\sqrt{\nu}$ konstant ist, während die $\Delta\sqrt{\nu}$-Werte der ersteren einen starken Gang mit der Ordnungszahl Z zeigen und sich erst für große Z einem konstanten Grenzwert nähern.

G. Wentzel[1]) hat nun gezeigt, daß man diese Grenzwerte mit Hilfe der Vorstellung berechnen kann, daß das Leuchtelektron in die K- bzw. L-Schale eindringt, welche als homogene Kugeloberflächenladung gedacht wird. Bezeichnen wir die Hauptquantenzahl der Schale mit m, so wurde der Schalenradius

$$\varrho = a_0 \frac{m^2}{Z} \tag{1a}$$

gesetzt, wo a_0 der Wasserstoffradius und Z die effektive Kernladung außerhalb des Atoms ist.

Indem wir die von Wentzel ausgeführte Näherung noch einen Schritt weiter treiben, versuchen wir, außer diesen Grenzwerten auch den charakteristischen Gang der $\Delta\sqrt{\nu}$-Werte zu berechnen. Dabei zeigt sich, daß obiger Ansatz für den Schalenradius (1a) bei diesem Grade der Annäherung nicht mehr genau genug ist. Da nämlich die Schale unter einer höheren Kernladung steht, als die äußere Bahnschleife des Leuchtelektrons, so müssen wir in (1a) Z durch $Z + \varkappa$ ersetzen. Der Schalenradius ist dann:

$$\varrho = a_0 \frac{m^2}{Z + \varkappa}. \tag{1b}$$

Nimmt man für die L-Schale $\varkappa = 2{,}7$, so erhält man nicht nur den beobachteten Gang der $\Delta\sqrt{\nu}$-Werte, sondern nach (1a) auch die

[1]) G. Wentzel, Ann. d. Phys. **76**, 803, 1925.

Ionenradien von Ne, Na^+, Mg^{++} ... in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung, so daß nicht daran zu zweifeln ist, daß die zunächst empirische Zahl $\varkappa$ einen guten physikalischen Sinn hat. Man darf natürlich nicht erwarten, daß unsere Rechnungen die Dublettabstände mit absoluter Genauigkeit liefern, da sich in dieser Näherung die Abweichungen des Feldes von dem Idealbild der homogenen Kugeloberflächenladung bereits stärker bemerkbar machen werden.

Theoretische Bestimmung der Dublettabstände in Abhängigkeit von Z. Als Ausgangspunkt unserer Betrachtungen diene das radiale Phasenintegral für Tauchbahnen, wobei wir von der relativistischen Massenveränderlichkeit absehen.

Wir führen folgende Bezeichnungen ein:

m, e, h, c = bekannte Konstanten.
n = Hauptquantenzahl des Leuchtelektrons.
k = azimutale Quantenzahl des Leuchtelektrons
m = Hauptquantenzahl der Schale.
s = Elektronenzahl der Schale.
Z = effektive Kernladung außerhalb der Schale.

$$\sigma = \frac{s}{Z}$$

W = Energie der Bahn, nach Potenzen von σ entwickelt:

$$2mW = 2mW_0 + \varkappa \cdot \sigma + \xi \cdot \sigma^2 \ldots$$

$$W_0 = -\frac{e^2 Z^2}{2 a_0 n^2} = -Rhc \cdot \frac{Z^2}{n^2} = \text{Energie der ungestörten } n_k\text{-Bahn bei der Kernladung } Z.$$

Der Schalenradius sei zunächst wieder durch (1a) gegeben.

Die radiale Quantenbedingung für die n_k-Bahn [1]) ist:

$$\frac{B_1}{\sqrt{-A_1}} \cdot \left[\pi - \arccos \frac{B_1 + A_1 \varrho}{\sqrt{B_1^2 - A_1 C_1}}\right] - \sqrt{-C_1} \cdot \arccos \frac{B_1 + \frac{C_1}{\varrho}}{\sqrt{B_1^2 - A_1 C_1}}$$

$$+ \frac{B_2}{\sqrt{-A_2}} \cdot \arccos \frac{B_2 + A_2 \varrho}{\sqrt{B_2^2 - A_2 C_2}} - \sqrt{-C_2} \cdot \left[\pi - \arccos \frac{B_2 + \frac{C_2}{\varrho}}{\sqrt{B_2^2 - A_2 C_2}}\right]$$

$$= \frac{(n-k)\,h}{2}. \qquad (2)$$

[1]) Vgl. G. Wentzel, l. c. S. 818.

Dabei bedeutet:

$$A_1 = 2mW, \qquad A_2 = 2mW - \frac{2me^2Z}{\varrho}\cdot\sigma,$$

$$= 2mW_0 + x.\sigma + \xi\sigma^2 + \cdots \qquad = 2mW_0 + \left(x - \frac{2me^2Z}{\varrho}\right)\sigma + \xi\sigma_2 + \cdots$$

$$B_1 = me^2Z, \qquad B_2 = me^2Z + me^2Z.\sigma,$$

$$C_1 = -k^2\cdot\frac{h^2}{4\pi^2}, \qquad C_2 = -k^2\cdot\frac{h^2}{4\pi^2}.$$

Wir haben nun x und ξ zu berechnen. Bezeichnen wir die linke Seite von Gleichung (2), aufgefaßt als Funktion von σ mit $J(\sigma)$ und entwickeln nach σ, so ergibt sich:

$$J = J(0) + \frac{dJ}{d\sigma}\cdot\sigma + \frac{1}{2}\cdot\frac{d^2J}{d\sigma^2}\cdot\sigma^2 + \cdots$$

Da aber $J(\sigma) = \dfrac{(n-k)h}{2}$ von σ unabhängig ist, wird:

$$\frac{dJ}{d\sigma} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d^2J}{d\sigma^2} = 0, \ \ldots$$

welche Gleichungen wir zur Bestimmung von x und ξ verwenden werden.

Nach längerer Rechnung, deren Einzelheiten hier unterdrückt werden mögen, erhält man, wenn noch

$$A = 2mW_0 \quad \text{und} \quad u = \arccos\frac{1-\frac{m^2}{n^2}}{\sqrt{1-\frac{k^2}{n^2}}}$$

gesetzt wird:

$$\frac{x}{2A} = \frac{1}{\pi m^2}\left[n\sqrt{-\frac{m^4}{n^2} + 2m^2 - k^2} - (n^2 - m^2)\,u\right] \tag{3}$$

und

$$\frac{\xi}{2A}\cdot\frac{\pi m^2}{n^2} = \frac{3\pi n^2}{2m^2}\cdot x'^2 + \left[(2x'+1)\cdot\frac{3n^2}{m^2} - (x'+1)\right].u$$

$$- \frac{n\sqrt{-\frac{m^4}{n^2} + 2m^2 - k_2}}{2m^2(n^2-k^2)}\cdot[(2x'+1)(3n^2 - 2k^2) - m^2], \tag{4}$$

wo

$$x' = \frac{x}{2A}\cdot\frac{m^2}{n^2}$$

ist. Gleichung (3) ist mit der von Wentzel berechneten Formel [l. c., Gleichung (2)] identisch.

Wollte man nach diesen Formeln die $\Delta\sqrt{\nu}$-Werte der Millikan-spektren berechnen, so würden diese mit wachsendem Z abnehmen, statt zunehmen. Dies rührt daher, daß wir mit dem falschen Ansatz (1a) für den Schalenradius gearbeitet haben. Nehmen wir jetzt (1b) und entwickeln nach $\frac{1}{Z}$, so wird

$$\varrho = \frac{a_0 m^2}{Z}\left(1 - \frac{\varkappa}{Z} \cdots\right),$$

d. h. wir können die Änderung des Schalenradius dadurch in Rechnung stellen, daß wir m^2 formal verkleinern, und zwar um den Betrag:

$$\Delta m^2 = -m^2 \cdot \frac{\varkappa}{Z}.$$

Da wir nur Glieder mit $\frac{1}{Z}$ und $\frac{1}{Z^2}$ mitnehmen, hat dies nur in der Gleichung für x zu geschehen, d. h. x ist um

$$\frac{dx}{dm^2}\cdot\left(-m^2\cdot\frac{\varkappa}{Z}\right) = -\eta\cdot\frac{\varkappa}{Z}$$

zu verkleinern, wo η eine neue Hilfsgröße ist. Aus (3) ergibt sich:

$$\frac{\eta}{2A} = \frac{n}{\pi m^3}\cdot\left[n\cdot u - \sqrt{-\frac{m^4}{n^2} + 2m^2 - k^2}\right]. \tag{5}$$

Für die endgültige Bahnenergie gilt nun:

$$W = W_0\left[1 + \left(\frac{x}{A} - \frac{\eta}{A}\cdot\frac{\varkappa}{Z}\right)\cdot\sigma + \frac{\xi}{A}\cdot\sigma^2 + \cdots\right]$$

und es wird, wenn wir σ wieder durch s/Z ersetzen:

$$\Delta\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{\sqrt{-W} - \sqrt{-W_0}}{\sqrt{Rhc}} = \frac{s}{n}\left[\frac{x}{2A} - \frac{\eta}{2A}\,\frac{\varkappa}{Z} + \left(\frac{\xi}{2A} - \frac{x^2}{8A^2}\right)\cdot\frac{s}{Z}\right], \tag{6}$$

wo x, η und ξ durch (3), (4), (5) gegeben sind.

Vergleich mit der Erfahrung. Wir wenden unsere Formeln zunächst auf die Dubletts $np - nd$ der Spektren Na I bis Cl VII an. Die p-Bahn dringt dabei in die L-Schale ($m = 2$; $s = 8$) ein, während die d-Terme wasserstoffähnlich sind. Die azimutalen Quantenzahlen sind nach Wentzel halbzahlig zu nehmen. Aus den Formeln (3), (4), (5) ergibt sich Tabelle 1.

Wie sich zeigte, muß man, um in Übereinstimmung mit der Erfahrung zu kommen, für die L-Schale etwa $\varkappa = 2{,}7$ setzen; d. h. die

Tabelle 1.

	$3p$	$4p$	$5p$
$\frac{x}{2A}$ . . .	0,1279	0,0937	0,07428
$\frac{\eta}{2A}$ . . .	0,1504	0,1063	0,08289
$\frac{\xi}{2A}$ . . .	0,0465	0,0279	0,01904

L-Schale übt auf jedes ihrer Elektronen die Abschirmung $8 - 2{,}7 = 5{,}3$ aus.

Fig. 1 gibt den Vergleich der berechneten mit den beobachteten[1]) $\Delta\sqrt{\nu}$-Werten. Als Abszisse ist s/Z statt Z aufgetragen. Für $Z = \infty$ erhält man die von Wentzel, l. c., berechneten Grenzwerte; das hier

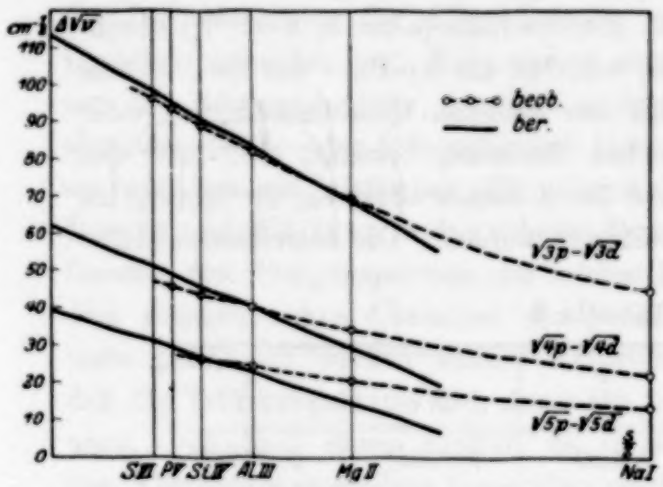


Fig. 1.

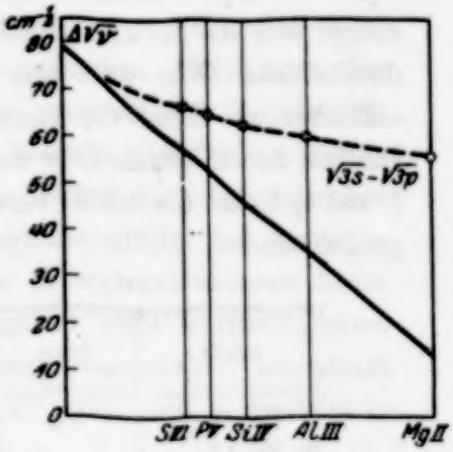


Fig. 2.

berechnete Glied mit σ^2 liefert die Neigung der Kurve bei $Z = \infty$. Man erkennt in der graphischen Darstellung ohne weiteres, wie sich die Kurve der beobachteten $\Delta\sqrt{\nu}$-Werte für große Z der berechneten Tangente nähert. Für kleine Z konvergiert die Reihe (6) natürlich schlecht; bei Na ist also keine Übereinstimmung mehr zu erwarten.

Außer diesen spektroskopischen Daten muß unser $\varkappa = 2{,}7$ auch noch die Ionenradien der Elemente wiedergeben, deren Äußeres durch die abgeschlossene L-Schale gebildet wird. Tabelle 2 zeigt, daß die Übereinstimmung mit der Beobachtung sehr gut ist.

[1]) J. S. Bowen und R. A. Millikan, Phys. Rev. **24**, 209, 1924, und **25**, 295, 1925 (S. 303).

Tabelle 2.

Ionenradius in Å	Berechnet $\varrho = \frac{a_0 m^2}{Z+x}$	Beobachtet nach Grimm[1])
Ne	(0,78)	0,63
Na^+	0,57	0,52
Mg^{++}	0,45	0,39

Eine zweite, allerdings weniger exakte Prüfung unserer Formeln gestatten die Dubletts $2s - 2p$ der Reihe Li I, Be II, ...

Die $2s$-Bahn ($n = 2$, $k = 1/2$) dringt in die K-Schale ($s = 2$, $m = 1$) ein, während die p-Bahn ungestört ist. Die beobachteten $\Delta\sqrt{\nu}$ werden gut wiedergegeben, wenn man für die K-Schale $x = 0{,}33$ setzt. Für den Ionenradius von Li^+ folgt daraus nach (1 b) $\varrho = 0{,}4$ Å, während M. Born[2]) aus der Ionenbeweglichkeit auf $\varrho = 0{,}45$ Å schließt.

Ein anderer Typus der Abschirmungsdubletts möge an dem Beispiel von $3s - 3p$ erläutert werden. Die $3s$-Bahn ($n = 3$, $k = 1/2$) durchdringt hier die K- und L-Schale, während die $3p$-Bahn nur die L-Schale durchsetzt. Wie man mit Hilfe der radialen Quantenbedingung oder einfacher an Hand der numerischen Rechnung erkennt, darf man den Einfluß der K-Schale in x zu dem der L-Schale addieren, ihr Beitrag zu ξ und η kann als klein vernachlässigt werden. Die betreffenden Hilfsgrößen sind:

Tabelle 3.

Schale	Term	$\frac{x}{2A}$	$\frac{\eta}{2A}$	$\frac{\xi}{2A}$
K $m = 1$ . .	$3s$	0,0829	(0,0596)	(0,0043)
L $m = 2$ . .	$3s$	0,1966	0,1129	0,0263
	$3p$	0,1279	0,1504	0,0465

x wurde wieder gleich 2,7 gesetzt. Den Vergleich mit der Erfahrung gibt Fig. 2.

Ich möchte nicht schließen, ohne Herrn Privatdozent Dr. G. Wentzel für die Anregung zu dieser Arbeit und viele wertvolle Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

München, Institut für theoretische Physik, Juli 1925.

[1]) H. Grimm, ZS. f. phys. Chem. **98**, 372, 1921.
[2]) M. Born, ZS. f. Phys. **1**, 221, 1920.

Zum Problem der relativistischen Feinstruktur.

Von **Gregor Wentzel** in München.

(Eingegangen am 11. Juli 1925.)

Es werden drei verschiedene Quantenensätze zur Beschreibung der relativistischen Dublett- bzw. Multiplettstruktur vorgeschlagen.

In der theoretischen Beurteilung der Multiplettstruktur der Spektren hat sich im letzten Jahre ein überraschender Frontwechsel vollzogen. Allgemein herrschte die Ansicht, daß die Termaufspaltung durch atomare Magnetfelder bewirkt werde; in der Tat konnten Heisenberg, Sommerfeld und Landé Vektormodelle konstruieren, welche die allgemeinen Gesetze der Multiplizitäten, der Intervallverhältnisse und Intensitäten bis zu einem gewissen Grade erklärten. Landé ging soweit, auch die sogenannte relativistische Dublettstruktur der Röntgenspektren, welche der Dublettstruktur der Alkalispektren völlig entspricht, magnetischen Ursachen zuzuschreiben. Kurz darauf aber überzeugte er sich, daß nicht nur die Röntgendubletts, sondern auch die optischen Multipletts der absoluten Größe ihrer Intervalle nach nicht dem magnetischen Gesetz (Z^3), sondern dem relativistischen (Z^4) gehorchen. Beinahe gleichzeitig fanden Bowen und Millikan in den höheren Funkenspektren die relativistischen Gesetze der Röntgenspektren mit solcher Prägnanz erfüllt, daß heute an dem relativistischen Charakter der gesamten Komplexstrukturen kaum mehr gezweifelt werden kann. Natürlich ist es nicht ausgeschlossen, daß die Termaufspaltung auch durch die inneren Magnetfelder beeinflußt wird, doch kann dieser Einfluß, da er mit Z^3 geht, sich bestenfalls in den Abschirmungsgliedern bemerkbar machen.

Da die gebräuchlichen Quantenvorschriften verbunden mit der Vorstellung des kugelsymmetrischen Zentralfeldes immer nur einfache Terme ergeben, hat der Verfasser vor kurzem versucht, durch eine Abänderung der Quantenvorschriften der Dublettstruktur der Alkali- und der Röntgenspektren Rechnung zu tragen [1]). Die Methode war die folgende: In bekannter Weise wurde das Leuchtelektron in einem zentralsymmetrischen Atomfelde umlaufend gedacht; das Atomfeld wurde idealisiert als das Feld eines zentralen Kerns und einer Reihe dazu konzentrischer homogen geladener Schalen mit den aus der Bohrschen Theorie folgenden Radien und Ladungen. Die Quantelung der Elektronenbahn wurde nach den bekannten Vorschriften ausgeführt, wobei außer dem Schrödingerschen

[1]) Ann. d. Phys. **76**, 803, 1925. Im folgenden als I zitiert.

Eindringungseffekt auch die relativistische Massenveränderlichkeit berücksichtigt wurde. Indem man die höheren relativistischen Glieder der Reihe nach aus den vorangehenden berechnet, erhält man für die Bahnenergie folgende Entwicklung (n, k = Haupt- bzw. Nebenquantenzahl):

$$W = W_0(n, k) + \alpha^2 W_1(W_0, k) + \alpha^4 W_2(W_0, W_1, k) + \cdots \quad (1)$$

Die in I angegebene Quantenvorschrift lautete nun: Man bilde die Mittelwerte

$$\overline{W}_0 = \int_{k-1}^{k} W_0(n, k')\, dk' \quad (2)$$

bzw.

$$\overline{W}_0 = \int_{k}^{k+1} W_0(n, k')\, dk'. \quad (2\,a)$$

Dann ist der wirkliche Spektralterm:

$$h\nu = \overline{W}_0 + \alpha^2 W_1(\overline{W}_0, k) + \cdots \quad (A)$$

Hier kann für $\overline{W}_0$ jeder der beiden Mittelwerte (2), (2a) eingesetzt werden, worin sich gerade der Dublettcharakter der betreffenden Spektren äußert. Man sieht leicht, daß nach dieser Vorschrift immer Abschirmungsdubletts und relativistische Dubletts alternierend aufeinander folgen, wie es in Wirklichkeit der Fall ist.

Um die Formel (A) auch quantitativ zu prüfen, entwickelte der Verfasser nach fallenden Potenzen der Kernladung Z. Für unendlich großes Z ergeben sich die Sommerfeldschen Formeln:

$$W_0^0 = -Rhc\frac{Z^2}{n^2}, \qquad W_1^0 = -Rhc\frac{Z^4}{n^4}\left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4}\right) \quad (3)$$

(Grenzfall des H, He^+-Spektrums). In nächster Näherung kommt:

$$\left.\begin{aligned} W_0 &= -Rhc\frac{Z^2}{n^2} + \Phi_0(n,k)\,.\,Z = -Rhc\frac{(Z-\sigma_0)^2}{n^2} \\ W_1 &= -Rhc\frac{Z^4}{n^4}\left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4}\right) + \Phi_1(n,k)\,.\,Z = -Rhc\frac{(Z-\sigma_1)^4}{n^4}\left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4}\right) \end{aligned}\right\}. \quad (4)$$

Die zweite Näherung besteht also in der Einführung von „Abschirmungszahlen" σ_0, σ_1. σ_0 ist maßgebend für die Größe der Abschirmungsdubletts, σ_1 für die der relativistischen Dubletts. Die Ausführung der Rechnung lieferte bei Anwendung der Vorschrift (A) Zahlwerte, die sehr befriedigend mit den empirischen Werten übereinstimmten, und zwar sowohl bei den Röntgenspektren als bei den Bowen-Millikanschen Ultraviolettspektren [1]).

[1]) Vgl. auch die vorstehende Arbeit von A. Unsöld. In dieser wird die in I ausgeführte Näherung einen Schritt weitergetrieben, um den Gang der Bowen-Millikanschen Abschirmungsdubletts mit der Kernladung zu erklären.

Die Vorschrift (A) hat verschiedene Mängel. Es scheint unbefriedigend, daß die Mittelung zwischen $k-1$ und k bzw. zwischen k und $k+1$ nur an W_0, nicht an W_1 ausgeführt wird. Damit hängt zusammen, daß die Vorschrift für „Kreisbahnen" $k = n$ überhaupt nicht ausführbar ist, W_1 wird imaginär. Schließlich ist die Beschränkung auf die Dublettspektren unbefriedigend; eine direkte Verallgemeinerung auf Triplettspektren usw. scheint nicht möglich, da die Intervallverhältnisse der Multipletts wesentlich verschieden sind von denjenigen der relativistischen Tripletts, Quartetts usw.

Wir wollen hier die Frage diskutieren, wie man diese Mängel eventuell abstellen kann, und möchten zu diesem Zwecke zunächst eine etwas von (A) abweichende Formulierung vorschlagen, welche die prinzipielle Schwierigkeit für $k = n$ umgeht. Die Berechnung der Größen W_0, W_1 werde genau wie oben ausgeführt. Anstatt aber in W_1 als Argument das gemittelte $\overline{W}_0$ einzuführen (A), wollen wir hier das ungemittelte W_0 einsetzen; wir postulieren also:

$$h\nu = \overline{W}_0 + \alpha^2 W_1(W_0, k) + \cdots \tag{B}$$

Mit anderen Worten: Man mittele das unrelativistische Glied, lasse aber das relativistische Glied W_1 so stehen, wie man es durch Separation als Funktion von n und k erhält. Hinsichtlich der unrelativistischen Glieder (Abschirmungsdubletts) besteht kein Unterschied zwischen (A) und (B); aber die Berechnung der relativistischen Abschirmungszahlen gestaltet sich etwas anders[1]).

---

[1]) Wir geben hier kurz an, wie sich die Formeln der Arbeit I nach (B) ändern würden:

$$W(n, k_1, k_2) = \overline{W}_0(n, k_1) + \alpha^2 W_1(W_0(n, k_2), k_2) + \cdots \tag{11}$$

$$W(n, k, k-1) - W(n, k, k) = \alpha^2 [W_1(W_0(n, k-1), k-1) - W_1(W_0(n, k), k)] + \cdots \tag{13}$$

$$W_1(W_0(n, k), k) = -Rhc\left[\frac{Z^4}{n^4}\left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4}\right) + \gamma_k z Z^3 + \cdots\right] \tag{14}$$

$$s = \sum_{m=1}^{n} z\left[1 - \frac{n^3 k(k-1)}{4}(\gamma_{k-1} - \gamma_k)\right] \tag{17a}$$

$$\gamma_k \cdot n^3 = \frac{3}{z}\left(\frac{n}{k} - 1\right)\delta_k + \frac{D_k}{\pi} \tag{21}$$

$$\delta_k = \frac{2}{\pi}\sqrt{n^2 - k^2}\,(\sin u_0 - u_0 \cos u_0) \tag{21a}$$

$$s = \sum_{m=1}^{n}\left(2m^2 - \frac{3}{4}k(k-1)\left\{\left(\frac{n}{k-1} - 1\right)\delta_{k-1} - \left(\frac{n}{k} - 1\right)\delta_k\right\} - \frac{m^3 k(k-1)}{2\pi}(D_{k-1} - D_k)\right). \tag{23}$$

In Tabelle 1 vergleichen wir die nach (A) und (B) berechneten s-Werte mit den experimentellen Werten ($\pm$ wahrscheinlichen Fehler). Die Terme $n = k$ (L_{22}, M_{33}, N_{44}) sind jetzt nach (B) zwar prinzipiell berechenbar, geben aber natürlich wegen der dafür unzulänglichen Idealisierung des Atommodells wesentlich zu kleine Werte. Ausgezeichnet stimmen die Dubletts ($M_{22}M_{21}$) und $N_{22}N_{21}$); in der Tat ist hier auch wegen der großen Exzentrizität der Bahnen die beste Übereinstimmung zu erwarten. Bei der weniger exzentrischen Bahn N_{33} fällt die berechnete Abschirmungszahl bereits zu klein aus; allerdings ist hier auch der empirische Wert sehr unsicher. Im ganzen scheint uns die Übereinstimmung bei (B) besser als bei (A).

Tabelle 1. s-Werte.

	$(L_{22}\,L_{21})$	$(M_{22}\,M_{21})$	$(M_{33}\,M_{32})$	$(N_{22}\,N_{21})$	$(N_{33}\,N_{32})$	$(N_{44}\,N_{43})$
(A)	—	9,6	—	19,7	22,8	—
(B)	(3,14)	8,43	(7,85)	17,9	19,7	(15,5)
exp.	$3{,}50 \pm 0{,}02$	$8{,}4 \pm 0{,}2$	$13{,}0 \pm 0{,}3$	$17{,}0 \pm 0{,}8$	$24 \pm 2{,}5$	34 ± 2

Aber auch die Formulierung (B) widersetzt sich der Verallgemeinerung auf höhere Multiplizitäten. Hier liegt natürlich die Hauptschwierigkeit der ganzen Komplexstrukturfrage. Wegen der Wichtigkeit des Problems sei es gestattet, auf eine Richtung hinzuweisen, in welcher man vielleicht einmal eine Lösung jener Schwierigkeit versuchen könnte. Freilich ist unser Vorschlag sehr willkürlich und lückenhaft. Betrachten wir einmal den relativistischen Anteil der Perihelpräzession, welcher die Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = \frac{2\pi}{h}\alpha^2 \cdot \frac{\partial W_1}{\partial k}$$

besitzt. Nehmen wir an, daß diese Präzessionsgeschwindigkeit durch irgendwelche Umstände (etwa Phasenbeziehungen) um einen Faktor f verändert wird, der außer von k noch von einer Quantenzahl j abhängen möge[1]). Wir denken uns die verschiedenen Niveaus eines Multiplett-

---

Der lange Ausdruck D_k (22) reduziert sich, wie mir Herr F. London mitteilt, sehr angenähert auf den folgenden einfachen Ausdruck:

$$D_k = \frac{2\pi}{k} - \frac{3\sqrt{2}}{m}\,(k < m), \qquad D_k = \frac{\pi - 1}{k}\,(k = m).$$

Daraus erklären sich die in I, Fußnote 1), S. 822, angemerkten numerischen Gesetzmäßigkeiten der Tabelle 4.

[1]) Man könnte sogar annehmen, daß die Präzession $\omega \cdot f$ nicht um die Bahnachse, sondern um eine durch die Atomstruktur bedingte andere Achse erfolgt.

terms bei gleichem k verschiedenen j-Werten zugeordnet. Um von der Präzessionsgeschwindigkeit ωf zur Termdifferenz zweier Terme j_1, j_2 zu gelangen, hat man nach dem Korrespondenztheorem zunächst zwischen j_1, j_2 zu integrieren:

$$\int_{j_1}^{j_2} dj \frac{\omega f}{2\pi} = \frac{\alpha^2}{h} \cdot \frac{\partial W_1}{\partial k} \cdot \int_{j_1}^{j_2} dj f(k, j).$$

Nach unserer Auffassung ist das aber noch nicht genug; wir müssen vielmehr ebenso wie im unrelativistischen Term noch einmal zwischen $k-1$ und k mitteln:

$$\Delta \nu = \frac{\alpha^2}{h} \int_{k-1}^{k} dk \frac{\partial W_1}{\partial k} \int_{j_1}^{j_2} dj f(k, j). \tag{C}$$

Man sieht nun leicht, welche Eigenschaften die unbekannte Funktion f haben muß, wenn unsere Formel (C) in Übereinstimmung mit der Erfahrung sein soll. Einerseits muß bei den Dublettspektren die Identität gelten:

$$\int_{j_1}^{j_2} dj f(k, j) = 1. \tag{5}$$

Dann folgt:

$$\Delta \nu = \frac{\alpha^2}{h} [W_1(k) - W_1(k-1)].$$

Das ist ganz genau dieselbe Formel, die man aus dem Ansatz (B) gewinnt. Die in Tabelle 1 unter (B) angegebenen s-Werte gelten also in gleicher Weise für den Ansatz (C). Ferner ist f so einzurichten, daß bei höheren Multiplizitäten die Heisenberg-Landésche Intervallregel erfüllt ist, was leicht möglich ist. Vielleicht darf man $\int_{j_1}^{j_2} dj f(k,j)$ mit dem Landéschen γ-Faktor identifizieren; dann ist (5) identisch erfüllt. Doch wäre es verfrüht, solche Betrachtungen in weitere Einzelheiten zu verfolgen.

Während in (A) und (B) die Mittelungsoperation $\int_{k-1}^{k} dk \frac{\partial W_1}{dk}$ die Termbildung nach dem Korrespondenztheorem bedeutet, haben wir sie hier — in (C) — zu der an W_0 ausgeführten sekundären Mittelung in Parallele gesetzt. Es scheint uns dies der einzige Weg, um zur Intervallregel zu gelangen und überhaupt eine formale Verbindung mit den früheren magnetischen Theorien der Intervall- und Intensitätsregel sowie der komplizierten Zeemaneffekte zu gewinnen.

München, Institut für theoretische Physik, Juni 1925.

Nachtrag. Nach Abschluß obiger Note erhielt der Verfasser Kenntnis von der wichtigen Arbeit von W. Heisenberg[1]) „Zur Quantentheorie der Multiplettstruktur und der anomalen Zeemaneffekte". In dieser Arbeit spielt die These eine große Rolle, daß für die Alkalien die „Eigenenergie" des Leuchtelektrons mit ganzen, seine „Wechselwirkungsenergie" mit dem Edelgasrumpf dagegen mit halben Quantenzahlen k zu rechnen sei[2]). Unter „Eigenenergie" ist die Energie des Elektrons im Grenzfalle Schalenladung gleich Null zu verstehen, d. h. die Wasserstoffterme W_0^0, W_1^0 in den obigen Gleichungen (3), S. 850. Dagegen rühren die Terme Φ_0, Φ_1 in Gleichung (4) vom Eindringen in den Rumpf her, gehören also zur „Wechselwirkungsenergie". Nach Heisenberg wäre demnach W_0^0, W_1^0 mit ganzen, Φ_0, Φ_1 mit halben Quanten zu rechnen. In den Termen W_0^0, W_1^0, Φ_0 stimmt dies mit unserem Verfahren überein[3]) (da nämlich W_0^0 von k unabhängig ist), nicht aber in dem Term Φ_1, welcher den Wechselwirkungsanteil der Relativitätskorrektion darstellt. Unserer Meinung nach darf der Term Φ_1 unter keinen Umständen halbzahlig gebildet werden, da er sich sonst bei der Differenzbildung im relativistischen Dublett völlig wegheben und gar keine individuellen Abschirmungszahlen ergeben würde. In der Tat ist auch Heisenberg[4]) der Meinung, daß die Trennung der beiden Energien im feldfreien Falle nur in dem Sinne erfolgen kann, daß man zwischen „relativistischem" und „unrelativistischem Energieanteil" unterscheidet. Dann hat man Φ_1 ganzzahlig zu bilden, und Heisenbergs Prinzip wird völlig mit unserem Ansatz (B) identisch.

Trotz der großen Erfolge der von Heisenberg eingeführten formalen Prinzipe scheint es uns, daß dieselben unseren Vorschlag (C) nicht überflüssig machen; wir versuchen in (C) eine modellmäßige Interpretation der „Zweideutigkeit", welche dort nur formal postuliert wird.

---

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 841, 1925.

[2]) l. c. S. 844.

[3]) Es kommt auf das gleiche heraus, ob man halbe Quanten einführt oder Φ_0 zwischen $k-1$ und k mittelt. Vgl. I, § 7, S. 812 ff.

[4]) Nach freundlicher brieflicher Mitteilung.

Atomtheoretische Deutung des Magnetismus der seltenen Erden.

Von **F. Hund** in Göttingen.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1925.)

Auf Grund naheliegender Annahmen über die Quantenzahlen der Elektronenbahnen in den Ionen der seltenen Erden werden die Magnetisierungszahlen berechnet. Sie ergeben sich in Übereinstimmung mit den empirischen Werten.

In einer vorangegangenen Arbeit[1]) wurden die tieferen Terme in den Spektren der Elemente Sc bis Ni bestimmten Quantenbahnen der äußeren Elektronen zugeordnet. Für die Grundzustände der neutralen Atome ergab sich (abgesehen vom Cr), daß zwei Elektronen in 4_1-Bahnen ($n = 4$, $k = {}^1/_2$) sind und die übrigen Elektronen außerhalb der Ar-Schale in 3_3-Bahnen ($n = 3$, $k = {}^5/_2$). Bei den einfach positiven Ionen ergab sich eine 4_1-Bahn und ebensoviel 3_3-Bahnen als beim entsprechenden neutralen Atom. Es liegt nahe, anzunehmen, daß die zweifach- und mehrfachpositiven Ionen außer der Ar-Schale nur 3_3-Elektronen haben. Diese Annahme führt aber zu keiner Deutung der bekannten Magnetisierungszahlen[2]).

Dagegen führen bei den seltenen Erden, bei denen noch kein Spektrum entwirrt ist, die Magnetisierungszahlen zur Bestätigung der von Bohr vermuteten (im Sinne von Stoner auf die Untergruppen zu verteilenden) Besetzungszahlen der Quantenbahnen. Wir nehmen nach Bohr[3]) an, daß La ein 5_3-Elektron und zwei 6_1-Elektronen hat; vom Ce ab kommt bei jedem Element ein 4_4-Elektron hinzu bis zum Cp. In Analogie zu den Elementen Sc bis Ni liegt es nahe, anzunehmen, daß die einfach positiven Elemente nur ein 6_1-Elektron haben, die zweifach ionisierten kein 6_1-Elektron, und daß bei den drei- und mehrfach ioni-

---

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 345, 1925. Die Bezeichnungsweise dieser Arbeit wird beibehalten.

[2]) Die Grundlage einer solchen Deutung hat A. Sommerfeld gegeben (ZS. f. Phys. **19**, 221, 1923; Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 1924, S. 630). Seine besondere Auffassung der Magnetisierungszahlen von Sc bis Ni ist aber nur mit der Annahme verträglich, daß die Grundterme S-Terme sind. Vgl. auch E. C. Stoner, Phil. Mag. **49**, 1289, 1925.

[3]) N. Bohr, ZS. f. Phys. **9**, 1, 1922; vgl. auch Tab. 1 bei N. Bohr u. D. Coster, ebenda **12**, 342, 1923.

sierten außerhalb der X-Schale nur 4_4-Elektronen auftreten. Zur theoretischen Berechnung von Magnetisierungszahlen brauchen wir weiter eine Annahme darüber, welches von den Termmultipletts, die zu der eben angegebenen Elektronenanordnung gehören, das tiefstliegende ist, und drittens eine Annahme darüber, welchem j der tiefste Term dieses Multipletts entspricht, also ob es regelrecht oder verkehrt ist[1]). Für das tiefstliegende Multiplett haben wir die empirische Regel gefunden[2]), daß es das mit größtem l und größter Multiplizität ist, das überhaupt bei der angenommenen Elektronenanordnung auftreten kann. Für das Auftreten regelrechter und verkehrter Multipletts im Grundzustand scheint auch eine einfache Regel zu gelten. Verkehrte Multipletts finden wir bei O und S, bei Fe, Co, Ni, Ru[3]), während die Erden, Si, Sn, Pb, Sc, Ti, Va regelrechte Multipletts im Grundzustand haben. Dies führt uns zu der Annahme, daß regelrechte Multipletts auftreten, solange die erste Untergruppe einer Elektronenschale mit bestimmtem n und k ausgebaut wird (die erste Untergruppe der Schalen mit $k = 3/2$ ist bei C, Si, Ge, Sn, Pb abgeschlossen, die erste Untergruppe der Schalen mit $k = 5/2$ bei Cr, Mo, W), und daß beim Ausbau der zweiten Untergruppe verkehrte Multipletts auftreten[4]).

Diese drei Annahmen reichen zur eindeutigen Berechnung der Magnetisierungszahlen aus. Wir haben auf die angenommenen Anordnungen von äquivalenten 4_4-Elektronen ($k = 7/2$) das Paulische Prinzip anzuwenden und aus den danach möglichen Termmultipletts das mit größtem r und l auszusuchen; es ist für die dreifach positiven Ionen in der dritten Spalte der Tab. 1 angegeben[5]). Für die Magnetisierung ist der Wert von j und g des tiefsten Termes maßgebend (vierte Spalte), $j.g$ gibt die Zahl der Bohrschen Magnetonen. Damit wir die aus den empirischen Werten nach dem Langevinschen Gesetz berechneten Magnetonen-

---

[1]) Über regelrechte und verkehrte Multipletts vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 1924, S. 685.

[2]) F. Hund, l. c.

[3]) Der tiefste Term des zweiten Cu-Spektrums (vgl. F. Hund, l. c., S. 370) scheint auch ein verkehrter ^2D-Term zu sein.

[4]) Die Annahme ist eine Erweiterung der Sommerfeldschen (Phys. ZS. 26, 70, 1925), daß bei den Elementen, die einer gerade abgeschlossenen Untergruppe folgen, der Grundterm verkehrt ist.

In einer folgenden Notiz wird versucht, für das Auftreten verkehrter Terme eine Begründung zu geben, ebenso dafür, daß Terme mit größerem r und l tiefer liegen.

[5]) Es zeigt sich die der ganzen Elektronengruppen sowie den Untergruppen entsprechende Reziprozität.

zahlen[1]) damit vergleichen können, müssen wir die Richtungsquantelung berücksichtigen. Da man den j-Wert des Grundzustandes nicht von vornherein kennt, kann man nämlich die empirische Magnetonenzahl nur ohne Berücksichtigung der Richtungsquantelung angeben, etwa in Weissschen Magnetonen. Wir rechnen daher unsere theoretischen Zahlen von Bohrschen Magnetonen in Weisssche um, indem wir sie mit $\sqrt{\frac{j+1}{j}} \cdot 4{,}97$ multiplizieren[2]). Das Ergebnis steht in der fünften Spalte.

Tab. 1.

Element	Zahl der 4_f-Elektronen	Grundterm	$j \cdot g$	Berechnete Zahl Weissscher Magnetonen	Empirische Zahl Weissscher Magnetonen	
					bei Cabrera	bei St. Meyer
54 La^{+++}	—	^1S	$0 \cdot \frac{0}{0} = 0{,}0$	0,0	—	diamagn. 0,8 (Ce^{4+})
55 Ce^{+++}	1	^2F	$\frac{5}{2} \cdot \frac{6}{7} = 2{,}14$	12,5	11,4	13,8 (Pr^{4+})
56 Pr^{+++}	2	^3H	$4 \cdot \frac{4}{5} = 3{,}20$	17,8	17,8	17,3
57 Nd^{+++}	3	^4J	$\frac{9}{2} \cdot \frac{8}{11} = 3{,}27$	17,8	18,0	17,5
58 —	4	^5J	$4 \cdot \frac{3}{5} = 2{,}40$	13,4	—	—
59 Sm^{+++}	5	^6H	$\frac{5}{2} \cdot \frac{2}{7} = 0{,}71$	4,2	8,0	7,0
60 Eu^{+++}	6	^7F	$0 \cdot \frac{0}{0} = 0{,}0$	0,0	17,9	18,0
61 Gd^{+++}	7	^8S	$\frac{7}{2} \cdot 2 = 7{,}0$	39,4	40,0	40,2
62 Tb^{+++}	8	^7F	$6 \cdot \frac{3}{2} = 9{,}0$	48,3	47,1	44,8
63 Ds^{+++}	9	^6H	$\frac{15}{2} \cdot \frac{4}{3} = 10{,}0$	52,8	52,2	53,0
64 Ho^{+++}	10	^5J	$8 \cdot \frac{5}{4} = 10{,}0$	52,8	52,0	51,9
65 Er^{+++}	11	^4J	$\frac{15}{2} \cdot \frac{6}{5} = 9{,}0$	47,7	47,0	46,7
66 Tu^{+++}	12	^3H	$6 \cdot \frac{7}{6} = 7{,}0$	37.6	35,6	37,5
67 Yb^{+++}	13	^2F	$\frac{7}{2} \cdot \frac{8}{7} = 4{,}0$	22,5	21,9	22,5
68 Cp^{+++}	14	^1S	$0 \cdot \frac{0}{0} = 0{,}0$	0,0	diamagn.	diamagn.

Die so berechneten Magnetonenzahlen vergleichen wir mit den von St. Meyer[3]) angegebenen Werten, die auf Grund seiner Messungen und

[1]) Es ist $M^2 = \frac{R\chi T}{\cos^2 \vartheta}$, wo M das magnetische Moment pro Mol., χ die Suszeptibilität pro Mol., R die Gaskonstante und ϑ die Neigung der Achse des magnetischen Moments gegen das Magnetfeld bedeutet. Langevin und Weiss setzen $\overline{\cos^2 \vartheta} = 1/3$.

[2]) Es ist $\sqrt{3\,\overline{\cos^2 \vartheta}} = \sqrt{\frac{j+1}{j}}$, vgl. z. B. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, l. c.

[3]) St. Meyer, Phys. ZS. **26**, 51, 1925.

der von Cabrera gewonnen sind (sechste Spalte). Die Fig. 1 gibt die theoretischen und die empirischen Werte an.

Die Übereinstimmung ist im allgemeinen auffallend gut. Schlecht ist sie nur bei Eu^{+++}. Nun hat v. Hevesy festgestellt[1]), daß Eu immer stark (zu etwa 20 Proz.) mit Gd verunreinigt ist; das gibt eine Korrektur,

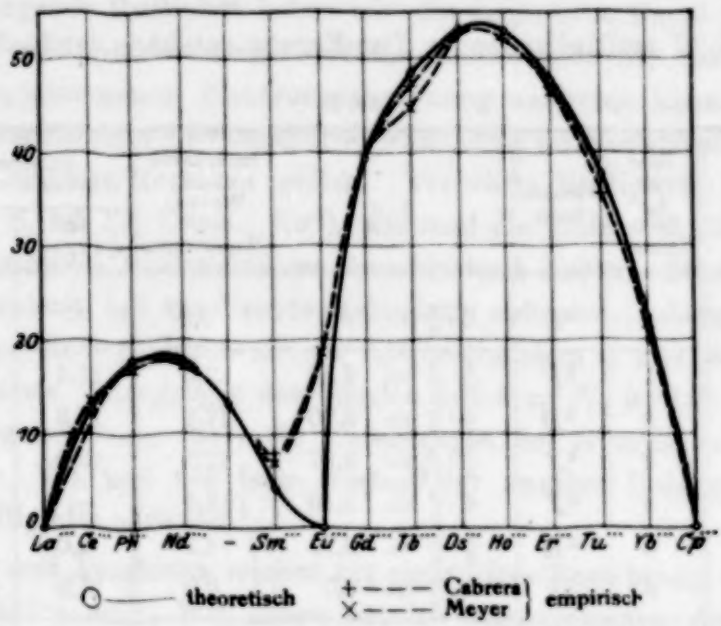


Fig. 1.

die den empirischen Wert auf fast die Hälfte herabdrückt. Ob nun der immer noch bestehende Unterschied auf anderen Verunreinigungen beruht oder ob an der Übergangsstelle von regelrechten zu verkehrten Grundtermen vielleicht ein partiell verkehrter Term auftritt, muß dahingestellt bleiben.

Tab. 2.

Element	Zahl der Elektronen			Grundterm	Element	Zahl der Elektronen			Grundterm
	4_4	5_3	6_1			4_4	5_3	6_1	
57 La	—	1	2	^2D	65 Tb	8	1	2	^8H
58 Ce	1	1	2	^3H	66 Ds	9	1	2	^7K
59 Pr	2	1	2	^4K	67 Ho	10	1	2	^6L
60 Nd	3	1	2	^5L	68 Er	11	1	2	^5L
61 —	4	1	2	^6L	69 Tu	12	1	2	^4K
62 Sm	5	1	2	^7K	70 Yb	13	1	2	^3H
63 Eu	6	1	2	^8H	71 Cp	14	1	2	^2D
64 Gd	7	1	2	^9D					

[1]) Wie mir Herr Kramers, Kopenhagen, freundlich mitteilte.

Die gute Übereinstimmung zwischen empirischen und theoretischen Werten läßt kaum daran zweifeln, daß die oben gemachte Annahme über die Grundterme der Ionen der seltenen Erden richtig ist. Sie macht auch eine früher[1]) ausgesprochene Vermutung über die Grundterme der neutralen seltenen Erden etwas sicherer[2]). Wir hätten danach die in Tabelle 2 aufgeführten Grundterme zu erwarten.

Die höchste Multiplizität ist um zwei höher anzunehmen als die des Grundzustandes.

Berechnet man die Magnetonenzahlen der Elemente Sc bis Ni auf entsprechende Weise, so erhält man keine Übereinstimmung mit der Erfahrung[3]), vgl. Figur 2.

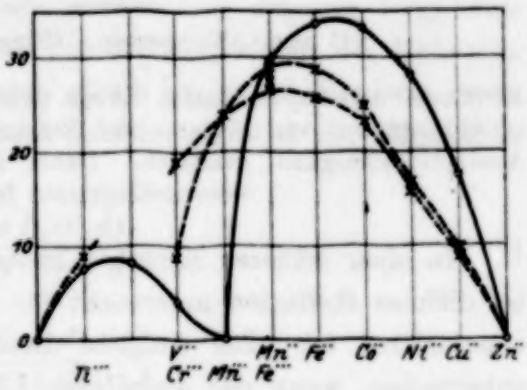


Fig. 2.

Es ist möglich, daß es daran liegt, daß die weniger stark aufgespaltenen Multipletts dieser Elemente durch Einwirkung von Ionen, mit denen sie Verbindungen eingehen, stärker gestört werden als die Multipletts der seltenen Erden, die hohe relativistische Aufspaltung haben müssen.

---

[1]) F. Hund, l. c., S. 371.

[2]) Sie bleibt unsicher, vgl. z. B. die Abweichung bei Cr.

[3]) Die empirischen Werte aus der Zusammenstellung von W. Gerlach, Ergebn. d. ex. Naturwiss. **2**, 124, 1923.

Über die Depolarisation des Lichtes bei diffuser Reflexion.

Von G. P. Woronkoff und G. I. Pokrowski in Moskau.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juli 1925.)

Es wurde die Depolarisation linear polarisierten Lichtes bei diffuser Reflexion in Abhängigkeit vom Einfalls- und Reflexionswinkel für Körper mit verschiedener Absorptionsfähigkeit gemessen. Dabei konnten einige allgemeine qualitative Gesetzmäßigkeiten festgestellt werden.

In einer früheren Arbeit[1]) haben wir die Polarisation des Lichtes bei diffuser Reflexion untersucht für den Fall, daß das einfallende Licht unpolarisiert ist. Die Aufgabe dieser Arbeit ist es nun, den Fall zu untersuchen, wenn das einfallende Licht linear polarisiert ist. Unseres Wissens wurde diese Frage zuerst von Umoff[2]) untersucht, welcher festgestellt hat, daß in diesem Falle die Depolarisation um so größer ist, je weniger der betreffende Körper absorbiert. Doch wurden eingehendere quantitative Messungen von Umoff nicht angestellt.

Das Ziel dieser Arbeit ist daher, die Depolarisation für verschiedene charakteristische Fälle als Funktion des Einfalls- und Reflexionswinkels festzustellen. Im allgemeinen können hier folgende zwei Grenzfälle betrachtet werden, nämlich 1. wenn die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes parallel zur reflektierenden Oberfläche, und 2. wenn die Polarisationsebene senkrecht zur Oberfläche ist. Betrachten wir diese Fälle eingehender.

Im allgemeinen kann man annehmen[3]), daß das diffus reflektierte Licht J_r aus zwei Teilen besteht, aus dem oberflächenreflektierten J'_r und dem aus dem Innern des Körpers zerstreuten J''_r:

$$J_r = J'_r + J''_r. \tag{1}$$

Wenn man in erster Annäherung annimmt, daß das Licht, welches aus dem Innern eines Körpers diffus zerstreut wird, in allen Fällen vollkommen depolarisiert sei, so wird der einzige Träger der Polarisation im diffus reflektierten Lichte das oberflächenreflektierte Licht sein. Dem-

[1]) ZS. f. Phys. **30**, 139, 1924.
[2]) N. A. Umoff, Phys. ZS. **6**, 674, 1905; **13**, 962, 1912.
[3]) Vgl. G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **30**, 66, 1924.

nach bekommen wir für die relative Menge polarisierten Lichtes R in den reflektierten Strahlen einen Ausdruck:

$$R = \frac{J'_r}{J_r} \quad \text{oder} \quad R = \frac{J'_r}{J'_r + J''_r}. \tag{2}$$

Wie einer von uns in einer früheren Arbeit [1]) zeigte, kann J'_r mittels der Fresnelschen Formeln berechnet werden. J''_r dagegen folgt dem Kosinusgesetz. Wenn wir annehmen, daß die Möglichkeit der Reflexion von der Oberfläche für alle Richtungen gleich ist, so erhalten wir, wenn die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes parallel zur Oberfläche ist, folgenden Ausdruck für $R_{\|}$:

$$R_{\|} = \frac{a F_1(i', d)}{a F_1(i', d) + b \cos r}, \tag{3}$$

wo

$$F_1(i', d) = \frac{\sin^2(i' - d)}{\sin^2(i' + d)},$$

$$i' = \frac{i + r}{2},$$

$$d = \arc\sin \frac{\sin i'}{n},$$

a und b Konstanten, i den Einfalls-, r den Reflexionswinkel und n den Brechungsexponenten bedeuten.

Wenn aber die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes senkrecht zur Oberfläche ist, erhält man für $R_{\perp}$ eine andere Formel:

$$R_{\perp} = \frac{a F_2(i', d)}{a F_2(i', d) + b \cos r}. \tag{4}$$

Hier ist

$$F_2(i', d) = \frac{\operatorname{tg}^2(i' - d)}{\operatorname{tg}^2(i' + d)}.$$

Die Formeln (3) und (4) können vereinfacht werden:

$$R_{\|} = \frac{a F_1(i', d)}{a F_1(i', d) + b \cos r} = \frac{F_1(i', d)}{F_1(i', d) + \frac{b}{a} \cos r}$$

und analog

$$R_{\perp} = \frac{F_2(i', d)}{F_2(i', d) + \frac{b}{a} \cos r}.$$

---

[1]) G. I. Pokrowski, l. c.; auf mehrfache Reflexion wird dabei verzichtet.

Bezeichnen wir $\frac{b}{a} = m$, so erhalten wir schließlich:

$$R_{\parallel} = \frac{F_1(i'\,d)}{F_1(i', d) + m\cos r}, \tag{5}$$

$$R_{\perp} = \frac{F_2(i', d)}{F_2(i', d) + m\cos r}. \tag{6}$$

Der Charakter der Gesetzmäßigkeiten, die diese Formeln ausdrücken, wird in Fig. 1 durch Kurven für einen idealen Körper, bei welchen

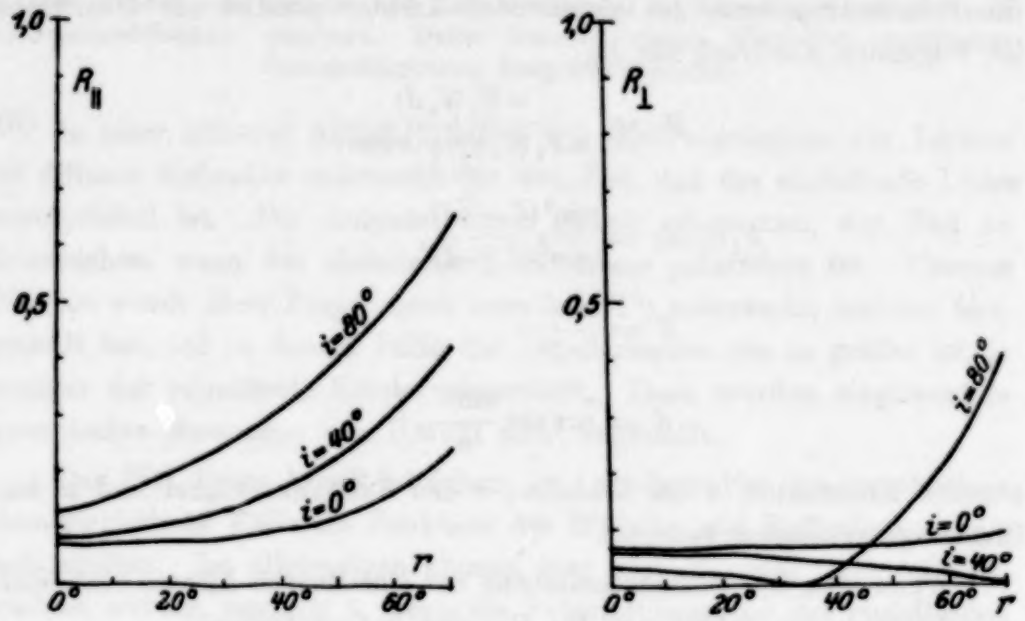


Fig. 1.

$m = 0{,}5$ und $n = 1{,}5$ ist, veranschaulicht. Wie aus den Kurven ersichtlich, wächst $R_{\parallel}$ beim Anwachsen von r (oder i) beständig, $R_{\perp}$ weist dagegen ein Minimum auf, wenn

$$\frac{i + r}{2} = \varphi,$$

wobei φ den Winkel der maximalen Polarisation für den betrachteten Körper bedeutet.

Um die Gesetzmäßigkeiten, zu welchen wir gekommen sind, experimentell zu prüfen, wurden Beobachtungen angestellt. Die Apparatur war dabei dieselbe, welche in unserer früheren Arbeit über die Polarisation des Lichtes bei diffuser Reflexion schon beschrieben ist [1]).

[1]) l. c.

R wurde mittels eines Spektrophotometers von König-Martens gemessen. In den folgenden Tabellen bedeutet α die entsprechende Ablesung an dem Nicol des Spektrophotometers und α_0 die Ablesung für $R = 0$. Der Beobachtungsfehler beträgt etwa 8 Proz. Die folgende Tabelle 1 gibt die Werte von $R_{||}$ für Magnesia usta, die durch Verbrennen von Magnesium erhalten ist.

Tabelle 1. (Fig. 2.) Magnesia usta. $\lambda = 550\,\mathrm{m}\mu$, $\alpha_0 = 40{,}0^0$.

r	-80^0	-70^0	-60^0	-50^0	-40^0	-30^0	-20^0	0^0	10^0	30^0	40^0	50^0	70^0	
α	—	34,5°	—	35,7°	—	36,5°	—	—	—	36,8°	36,5°	35,9°	33,4°	$i = 0^0$
$R_{||}$	—	0,20	—	0,16	—	0,13	—	—	—	0,12	0,13	0,15	0,24	
α	33,8°	—	36,1°	—	—	—	37,1°	37,6°	37,2°	36,6°	—	35,4°	31,6°	$i = 40^0$
$R_{||}$	0,22	—	0,14	—	—	—	0,11	0,09	0,10	0,13	—	0,17	0,30	
α	—	—	—	—	37,5°	—	37,1°	36,8°	36,8°	35,5°	—	32,8°	28,2°	$i = 60^0$
$R_{||}$	—	—	—	—	0,09	—	0,10	0,12	0,12	0,16	—	0,26	0,42	
α	—	—	34,8°	—	35,6°	—	36,1°	35,0°	34,1°	32,4°	—	28,5°	22,0°	$i = 80^0$
$R_{||}$	—	—	0,19	—	0,16	—	0,14	0,18	0,21	0,27	—	0,41	0,62	

Die Abhängigkeit zwischen $R_{||}$ und r, welche diese Tabelle zeigt, ist auch graphisch in Fig. 2 dargestellt. Der Charakter der experi-

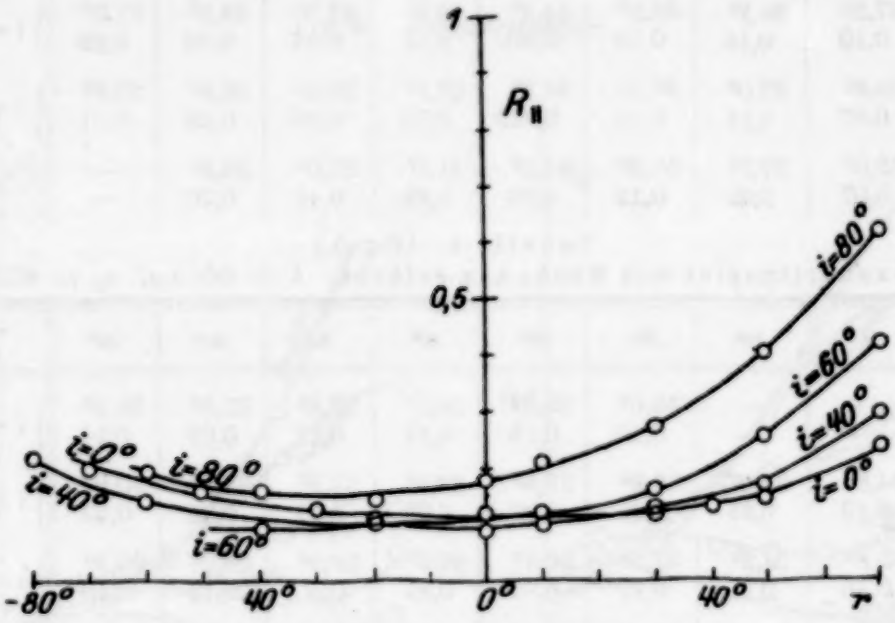


Fig. 2. Magnesia usta.

mentellen Kurven stimmt mit den theoretischen Kurven in Fig. 1 durchaus überein. Doch kann man hier keine qualitative Übereinstimmung suchen, aus Gründen, die unten erläutert werden. Weitere Werte von $R_{||}$ für

Tabelle 2. (Fig. 3.) Alexandritpapier. $\lambda = 550\,m\mu$, $\alpha_0 = 40{,}0^0$

r	-60^0	-50^0	-40^0	-30^0	-10^0	10^0	30^0	40^0	50^0	60^0	70^0	
α	38,8°	38,8°	—	38,0°	—	—	37,9°	—	38,7°	38,1°	37,7°	$i = 0^0$
$R_{\parallel}$	0,04	0,04	—	0,07	—	—	0,07	—	0,05	0,07	0,09	
α	39,7°	—	38,8°	—	—	36,7°	36,6°	—	37,0°	36,5°	35,4°	$i = 20^0$
$R_{\parallel}$	0,01	—	0,04	—	—	0,12	0,12	—	0,11	0,13	0,17	
α	40,0°	—	—	—	38,8°	37,2°	34,8°	34,2°	33,6°	33,4°	32,4°	$i = 40^0$
$R_{\parallel}$	0,00	—	—	—	0,04	0,10	0,19	0,21	0,23	0,24	0,27	
α	—	—	39,9°	39,5°	39,8°	38,0°	35,4°	—	30,0°	26,4°	24,4°	$i = 60^0$
$R_{\parallel}$	—	—	0,01	0,02	0,01	0,07	0,17	—	0,36	0,48	0,55	
α	—	41,1°	—	39,8°	38,8°	37,8°	35,0°	—	28,8°	22,4°	—	$i = 80^0$
$R_{\parallel}$	—	0,00	—	0,01	0,05	0,08	0,18	—	0,40	0,61	—	

Tabelle 3. (Fig. 4.)
Alexandritpapier mit Rhodamin gefärbt. $\lambda = 650\,m\mu$ [1]), $\alpha_0 = 40{,}0^0$

r	0^0	10^0	20^0	30^0	40^0	50^0	60^0	70^0	
α	—	—	37,2°	37,5°	38,2°	38,2°	38,1°	37,2°	$i = 0^0$
$R_{\parallel}$	—	—	0,10	0,09	0,07	0,07	0,07	0,10	
α	36,8°	36,2°	36,2°	36,2°	36,6°	36,5°	36,9°	34,2°	$i = 20^0$
$R_{\parallel}$	0,12	0,14	0,14	0,14	0,13	0,13	0,12	0,21	
α	37,2°	36,2°	35,6°	34,4°	33,9°	33,3°	33,3°	31,9°	$i = 40^0$
$R_{\parallel}$	0,10	0,14	0,16	0,20	0,22	0,24	0,24	0,29	
α	38,0°	37,0°	36,4°	34,2°	32,2°	29,4°	26,5°	25,6°	$i = 60^0$
$R_{\parallel}$	0,07	0,11	0,13	0,21	0,28	0,38	0,48	0,51	
α	38,0°	37,5°	36,8°	34,5°	31,1°	27,0°	19,3°	—	$i = 80^0$
$R_{\parallel}$	0,07	0,09	0,12	0,20	0,32	0,46	0,70	—	

Tabelle 4. (Fig. 5.)
Alexandritpapier mit Rhodamin gefärbt. $\lambda = 600\,m\mu$, $\alpha_0 = 40{,}0^0$.

r	0^0	10^0	20^0	30^0	40^0	50^0	60^0	70^0	
α	—	—	35,0°	35,9°	36,5°	36,8°	37,5°	36,1°	$i = 0^0$
$R_{\parallel}$	—	—	0,18	0,15	0,13	0,12	0,09	0,14	
α	34,8°	33,2°	32,8°	33,6°	33,3°	33,9°	33,2°	30,8°	$i = 20^0$
$R_{\parallel}$	0,19	0,25	0,26	0,23	0,23	0,22	0,25	0,33	
α	35,6°	34,2°	32,5°	30,8°	29,6°	28,9°	28,2°	26,5°	$i = 40^0$
$R_{\parallel}$	0,16	0,21	0,27	0,33	0,37	0,40	0,42	0,48	
α	36,8°	35,4°	33,3°	30,2°	27,2°	23,0°	20,8°	19,3°	$i = 60^0$
$R_{\parallel}$	0,12	0,17	0,24	0,35	0,46	0,59	0,66	0,70	
α	36,8°	34,8°	32,8°	29,7°	27,0°	21,5°	15,6°	—	$i = 80^0$
$R_{\parallel}$	0,12	0,19	0,26	0,37	0,46	0,64	0,80	—	

[1]) Das Licht dieser Wellenlänge wird von Rhodamin wenig absorbiert.

weißes und gefärbtes Alexandritpapier sind in den Tabellen 2, 3 und 4 gegeben.

Wie die Fig. 3, 4 und 5 zeigen, haben wir auch hier eine qualitative Übereinstimmung mit der Theorie. Die Unregelmäßigkeiten, welche bei

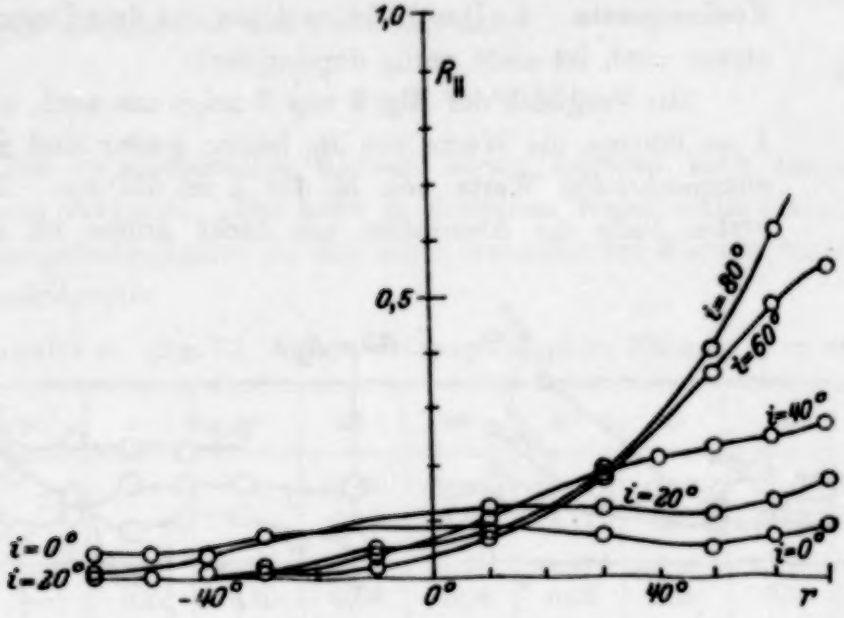


Fig. 3. Alexandritpapier.

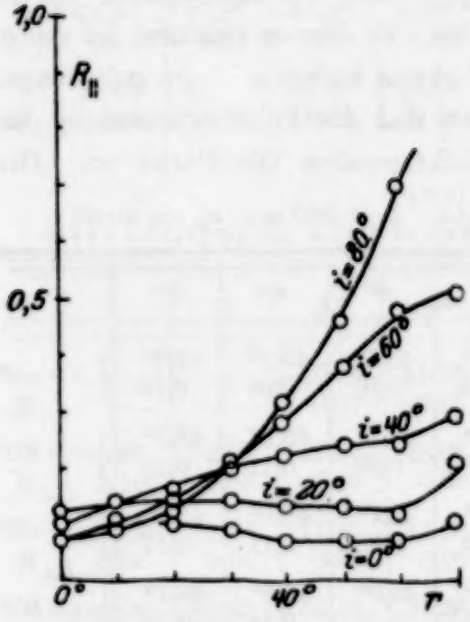


Fig. 4.
Alexandritpapier mit Rhodamin gefärbt.
$\lambda = 650\ m\mu$.

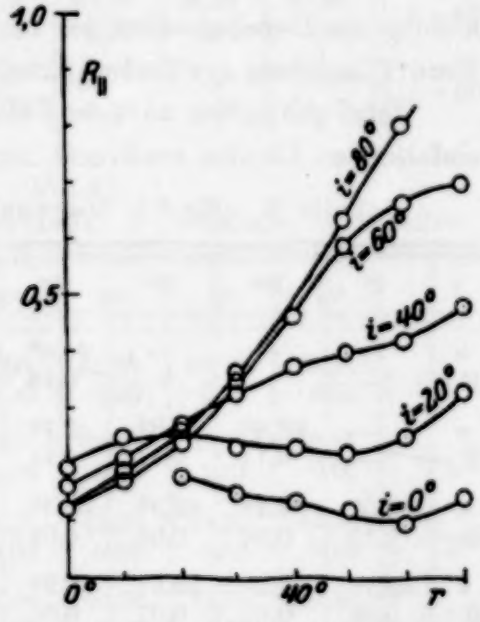


Fig. 5.
Alexandritpapier mit Rhodamin gefärbt.
$\lambda = 600\ m\mu$.

einigen Kurven zu bemerken sind, können durch folgende Ursachen hervorgerufen worden sein: 1. Die Oberfläche des Papiers ist nicht genügend matt. 2. Mehrfache Reflexion kann besonders bei großen Werten von i eine bedeutende Rolle spielen. 3. Das Licht, welches aus dem Innern des Papiers zerstreut wird, folgt nicht genügend gut dem Kosinusgesetz. 4. Das Licht, welches aus dem Innern zerstreut wird, ist nicht völlig depolarisiert.

Der Vergleich der Fig. 4 und 5 zeigt uns noch, daß bei $\lambda = 600\,\mathrm{m}\mu$ die Werte von $R_{||}$ immer größer sind als die entsprechenden Werte von $R_{||}$ für $\lambda = 650\,\mathrm{m}\mu$. Da im ersten Falle die Absorption von Licht größer ist als im

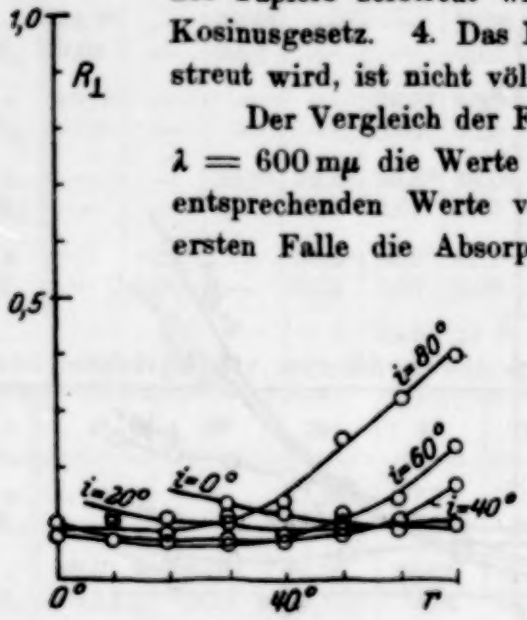


Fig. 6. Magnesia usta.

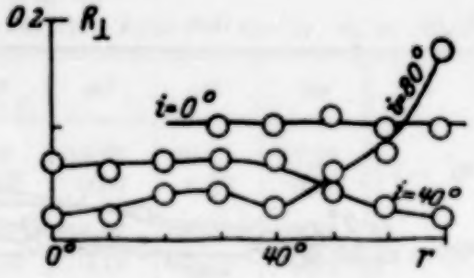


Fig. 7. Alexandritpapier.

zweiten, so können wir sagen, daß, je größer die Absorption, um so kleiner die Depolarisation des Lichtes ist. Zu diesem Schlusse ist schon Umoff in seiner erwähnten Arbeit auf etwas anderem Wege gekommen.

Jetzt gehen wir zu dem Falle über, daß die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes senkrecht zur reflektierenden Oberfläche ist. Die

Tabelle 5. (Fig. 6.) Magnesia usta. $\lambda = 550\,\mathrm{m}\mu$, $\alpha_0 = 40{,}0^0$.

r	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	
α	—	—	—	44,4°	44,3°	43,2°	43,1°	43,3°	$i = 0^0$
$R_\perp$	—	—	—	0,13	0,12	0,10	0,09	0,10	
α	—	43,8°	43,8°	43,7°	42,9°	43,1°	43,8°	43,2°	$i = 20^0$
$R_\perp$	—	0,11	0,11	0,11	0,08	0,09	0,11	0,10	
α	43,5°	42,4°	42,9°	42,4°	42,7°	42,7°	43,8°	45,8°	$i = 40^0$
$R_\perp$	0,10	0,07	0,08	0,07	0,08	0,08	0,11	0,17	
α	42,7°	42,5°	42,5°	42,2°	42,5°	44,0°	44,8°	48,1°	$i = 60^0$
$R_\perp$	0,08	0,07	0,07	0,06	0,07	0,12	0,14	0,24	
α	42,8°	43,3°	42,7°	43,3°	44,8°	48,3°	50,8°	53,5°	$i = 80^0$
$R_\perp$	0,08	0,10	0,08	0,10	0,14	0,25	0,32	0,40	

Tabellen 5, 6, 7 und 8 geben die Werte von $R_\perp$ für Magnesia usta und für weißes und gefärbtes Alexandritpapier.

Wenn man die Kurven der Fig. 6 mit den entsprechenden theoretischen Kurven der Fig. 1 vergleicht, so sieht man, daß hier keine nahe Übereinstimmung existiert. Die theoretische Kurve weist ein stark ausgeprägtes Minimum in dem Falle auf, daß

$$\frac{i+r}{2} = \varphi = \operatorname{arc\,tg} n$$

ist. Die experimentellen Kurven lassen dagegen kein ausgeprägtes Minimum erkennen. Das kann in derselben Weise erklärt werden, wie die Unregelmäßigkeiten in den schon vorgeführten Kurven für $R_\parallel$ beim Alexandritpapier.

Tabelle 6. (Fig. 7.) Alexandritpapier. $\lambda = 550\,\mathrm{m}\mu$, $\alpha_0 = 40{,}0^0$.

r	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	
α	—	—	—	43,5°	43,6°	43,8°	43,3°	43,3°	$i = 0^0$
$R_\perp$	—	—	—	0,10	0,10	0,1[illegible]	0,10	0,10	
α	—	44,2°	43,3°	42,9°	42,7°	42,2°	42,3°	42,2°	$i = 20^0$
$R_\perp$	—	0,11	0,10	0,08	0,08	0,06	0,07	0,06	
α	42,4°	42,1°	42,5°	42,5°	42,3°	41,5°	41,3°	40,8°	$i = 40^0$
$R_\perp$	0,07	0,06	0,07	0,07	0,07	0,04	0,03	0,02	
α	41,4°	40,9°	41,2°	41,3°	41,0°	40,8°	39,9°	40,8°	$i = 60^0$
$R_\perp$	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	0,02	0,00	0,02	
α	40,8°	40,8°	41.3°	41,5°	41,2°	42,3°	42,7°	45,8°	$i = 80^0$
$R_\perp$	0,02	0,02	0,04	0,04	0,03	0,06	0,08	0,17	

Tabelle 7. (Fig. 8.)
Alexandritpapier mit Rhodamin gefärbt. $\lambda = 650\,\mathrm{m}\mu$, $\alpha_0 = 40{,}0^0$.

r	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	
α	—	—	42,4°	41,9°	41,9°	41,9°	42,1°	41,2°	$i = 0^0$
$R_\perp$	—	—	0,07	0,05	0,05	0,05	0,06	0,03	
α	43,6°	42,9°	42,9°	42,0°	41,9°	42,1°	42,4°	42,1°	$i = 20^0$
$R_\perp$	0,10	0,08	0,08	0,06	0,05	0,06	0,07	0,06	
α	41,8°	41,8°	41,8°	41,8°	41,5°	41,0°	41,5°	42,1°	$i = 40^0$
$R_\perp$	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,03	0,04	0,06	
α	41,0°	41,0°	41,0°	41,5°	41,0°	40,8°	41,0°	41,8°	$i = 60^0$
$R_\perp$	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,02	0,03	0,05	
α	40,8°	41,0°	40,8°	40,5°	40,8°	41,5°	44,3°	49,5°	$i = 80^0$
$R_\perp$	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	0,04	0,12	0,28	

Wie die Kurven der Fig. 7 zeigen, haben wir hier eine bessere Übereinstimmung mit der Theorie (Fig. 6) als bei Magnesia usta. Die Minima, welche zu bemerken sind, geben für φ einen Wert von etwa 60°, der mit dem Werte von 1,56 für den Brechungsexponenten von Papier in guter Übereinstimmung ist.

Tabelle 8. (Fig. 9.)
Alexandritpapier mit Rhodamin gefärbt. $\lambda = 600\,m\mu$, $\alpha_0 = 38{,}5°$.

r	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	
α	—	—	—	44,4°	43,9°	43,9°	43,7°	43,9°	$i = 0°$
$R_\perp$	—	—	—	0,16	0,15	0,15	0,14	0,15	
α	45,8°	45,7°	45,0°	44,4°	43,4°	43,3°	43,5°	43,0°	$i = 20°$
$R_\perp$	0,20	0,20	0,18	0,16	0,14	0,13	0,14	0,12	
α	44,8°	44,4°	44,3°	43,6°	43,2°	42,3°	42,0°	41,8°	$i = 40°$
$R_\perp$	0,18	0,16	0,16	0,14	0,13	0,10	0,09	0,09	
α	42,7°	42,8°	42,6°	42,2°	41,2°	39,0°	39,1°	40,7°	$i = 60°$
$R_\perp$	0,12	0,12	0,11	0,10	0,07	0,02	0,02	0,06	
α	42,1°	41,8°	41,3°	41,1°	40,6°	41,1°	44,5°	—	$i = 80°$
$R_\perp$	0,10	0,09	0,08	0,07	0,06	0,07	0,17	—	

Wie die Fig. 8 und 9 zeigen, haben wir auch bei mit Rhodamin gefärbtem Alexandritpapier eine qualitative Übereinstimmung mit der Theorie. Dabei sind die Werte von $R_\perp$ für stärker absorbiertes Licht

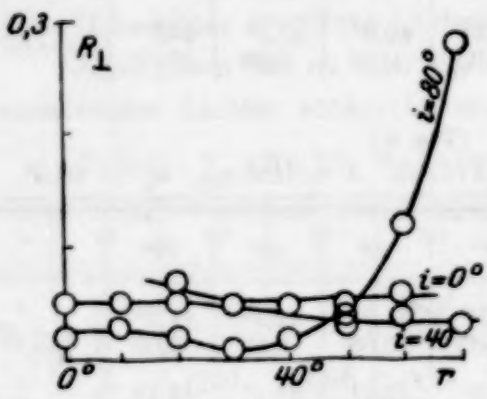


Fig. 8. Alexandritpapier mit Rhodamin gefärbt. $\lambda = 650\,m\mu$.

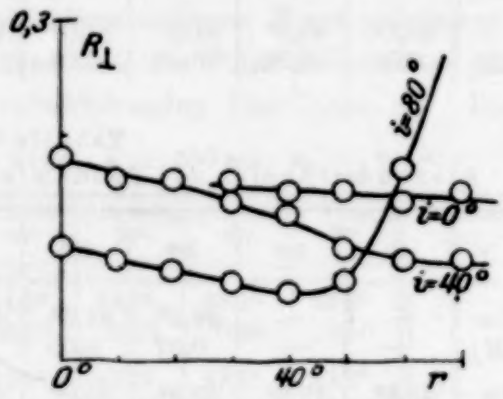


Fig. 9. Alexandritpapier mit Rhodamin gefärbt. $\lambda = 600\,m\mu$.

von der Wellenlänge von 600 $m\mu$ immer größer als für wenig absorbiertes Licht von der Wellenlänge von 650 $m\mu$. Also ist auch hier die Depolarisation um so größer, je kleiner die Absorption des betreffenden Körpers ist.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können folgendermaßen zusammengestellt werden:

1. Es wird für eine ideal matte Oberfläche eine Abhängigkeit zwischen der relativen Menge polarisierten Lichtes in den reflektierten Strahlen, dem Einfalls- und dem Reflexionswinkel des Lichtes, für Fälle festgestellt, daß das einfallende Licht in einer Fläche polarisiert ist, die parallel bzw. senkrecht zur Oberfläche ist.

2. Die Beobachtungsergebnisse zeigen eine qualitative Übereinstimmung mit der Theorie; unter anderem findet man, daß die Depolarisation um so kleiner wird, je größer die Absorption ist.

Moskau, Laboratorium für Physik der Farben und Farbstoffe des Plechanoff-Instituts für Volkswirtschaft, Mai 1925.

Die Zerstreuung des Lichtes durch dielektrische Kugeln.

Von C. V. Raman in Calcutta (Indien).

(Eingegangen am 16. Juni 1925.)

Mit Bezug auf die interessante Abhandlung über diesen Gegenstand von Hans Blumer[1]) möchte ich auf zwei früher von Bidhubhusan Ray[2]) in Calcutta veröffentlichte Untersuchungen aufmerksam machen, welche der Verfasser nicht erwähnt, die mir indessen wert zu sein scheinen, in diesem Zusammenhang genannt zu werden. In der zweiten dieser beiden Abhandlungen wurde die Zerstreuung des Lichtes durch Kugeln vom Brechungsindex 1,333, wie ihn Wassertropfen aufweisen, diskutiert, und Ray führte auf Grund der strengen elektromagnetischen Theorie Berechnungen für Teilchen mit einem zwölfmal größeren Umfang als die Wellenlänge aus, wobei er etwas weiter geht als die Arbeit von Blumer. Diese Berechnungen wurden ferner von Ray mit Beobachtungen über die Zerstreuung des Lichtes durch große Wassertropfen verglichen und die Theorie bezüglich der Schwankungen von Intensität und Polarisationszustand des in verschiedenen Richtungen zerstreuten Lichtes experimentell bestätigt. In der erstgenannten Abhandlung, welche sich mit der Zerstreuung des Lichtes durch in Wasser suspendierte Schwefelteilchen beschäftigt, deren Brechungsindex $\frac{1{,}95}{1{,}33} = 1{,}5$ war, führte Ray Berechnungen aus für Teilchen verschiedener Größe bis zu einem Maximalumfang gleich fünfmal der Wellenlänge und verglich die Resultate mit den Ergebnissen neuerer Versuche. Referate über Rays Arbeiten sind in verchiedenen Zeitschriften enthalten[3]).

Calcutta, 210, Bow-Bazar Street.

---

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 119, 1925.

[2]) Proc. Ind. Ass. for the Cultiv. of Science **7**, 1—12, 1921, Nr. 1/2; **8**, 23—46, 1923, Nr. 1.

[3]) Science Abstr. (beide Abhandlungen) **25**, A, Abstr. 1122, 1922; **26**, A, Abstr. 1823, 1923. — Phys. Ber. (beide Abhandlungen) **3**, 779, 1922; **4**, 1317, 1923. — Journ. de phys. (6) **5**, 429, 1924.

Über einige Eigenschaften des atomaren Wasserstoffs.

Von **Hermann Senftleben** in Marburg (Lahn).

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 6. Juli 1925).

Es werden Versuche beschrieben, aus denen hervorgeht, daß der in einem Gemisch von Wasserstoff und Quecksilberdampf bei Anregung mit der Resonanzlinie 2537 Å.-E. des Quecksilbers durch Stöße zweiter Art entstehende atomare Wasserstoff dieselben thermischen Effekte hervorruft, wie der von Wood und Bonhoeffer untersuchte durch Entladungen erzeugte aktive Wasserstoff. Das Verhalten Katalysatoren gegenüber erweist sich für beide Arten des Wasserstoffs als gleich: Bestimmungen der Lebensdauer führen für beide Arten zu dem gleichen Resultat, so daß sie als identisch betrachtet werden müssen.

In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit[1]) wurden die Resultate von Untersuchungen über die Einwirkung von Strahlung auf Gasgemische mitgeteilt. Es konnte gezeigt werden, daß bei Bestrahlung eines Gemisches von Wasserstoff und Quecksilberdampf mit der Resonanzlinie ($\lambda = 2537$ Å.-E.) des letzteren ein scharf einsetzender deutlich meßbarer Effekt eintrat. Dieser konnte als eine Änderung des Wärmeleitvermögens des Gases gedeutet werden, die ihre Ursache in der durch die Bestrahlung hervorgerufenen Dissoziation des Wasserstoffs hat. Diese Dissoziation wird dadurch bewirkt, daß der Quecksilberdampf die auffallende Strahlungsenergie absorbiert (Wasserstoff ist in der fraglichen Spektralgegend völlig durchsichtig) und durch einen „Stoß zweiter Art" an die Wasserstoffmoleküle überträgt[2]). Die infolge der so hervorgerufenen Dissoziation auftretenden Wasserstoffatome haben entsprechend ihrer geringeren Masse eine größere mittlere Geschwindigkeit als die Moleküle, ferner ist ihr Durchmesser kleiner als der der Moleküle. Beide Tatsachen bewirken, wie aus der kinetischen Theorie der Wärmeleitung in Gasen folgt, eine Erhöhung des Wärmeleitvermögens. Diese konnte nun in der Tat nachgewiesen werden.

Die Bestimmung des Wärmeleitvermögens geschah dabei nach der Methode von Schleiermacher[3]). Diese besteht darin, daß in einem mit dem zu untersuchenden Gas gefüllten Gefäß ein Draht ausgespannt ist, der durch einen elektrischen Strom auf einer gegen die Gefäßwände erhöhten Temperatur gehalten wird. Infolgedessen geht ein Wärmestrom von dem Draht nach den Wänden über. Änderungen in der

---

[1]) H. Senftleben, ZS. f. Phys. **32**, 922, 1925.
[2]) G. Cario und J. Franck, ZS. f. Phys. **11**, 161, 1922.
[3]) A. Schleiermacher, Wied. Ann. **34**, 623, 1888.

Wärmeleitfähigkeit des Gases werden die Stärke dieses Wärmestroms beeinflussen, und zwar in dem Sinne, daß bei Zunahme der Wärmeleitfähigkeit eine Abkühlung des Drahtes, bei Abnahme eine Erwärmung desselben eintritt. Diese Temperaturveränderungen sind durch die entsprechenden Widerstandsänderungen des Drahtes meßbar. Der von mir beobachtete Effekt bestand nun in einer scharf einsetzenden deutlich meßbaren Widerstandsabnahme des Drahtes bei Bestrahlung des Wasserstoff-Quecksilberdampfgemisches mit der Linie 2537 Å.-E. Die diese Widerstandsabnahme bewirkende Temperaturerniedrigung des Drahtes deutet auf eine Zunahme des Wärmeleitvermögens des Gasgemisches hin, wie sie ja auch nach den obigen Überlegungen zu erwarten war.

Bei eingehenderer Untersuchung dieses Effektes zeigten sich nun Erscheinungen, welche darauf hindeuteten, daß die durch die Bestrahlung hervorgerufenen Wirkungen erheblich komplizierter waren, als oben beschrieben wurde.

Der Wärmestrom vom Draht zu den Gefäßwänden wächst mit dem Temperaturgefälle. Die übertragene Wärmemenge muß also mit steigender Drahttemperatur — bei festgehaltener Temperatur der Gefäßwände — steigen, und entsprechend muß auch die Größe der Änderung dieses Wärmestroms bei einer Änderung des Wärmeleitvermögens des Gases mit wachsender Drahttemperatur zunehmen. Bei Versuchen, die zur experimentellen Prüfung dieser Überlegung angestellt wurden, zeigte sich nun in der Tat eine Zunahme in der Größe des Effektes (gemessen durch die Widerstandsänderung, siehe meine eingangs zitierte Arbeit), wenn die Temperatur des Drahtes von Zimmertemperatur allmählich auf einige hundert Grad erhöht wurde. Jedoch wurde die Zunahme pro Grad mit wachsender Drahttemperatur immer kleiner und ging bei Temperaturen von drei- bis vierhundert Grad in eine Abnahme über. Bei noch höherer Temperatursteigerung war es häufig zu erreichen, daß die Widerstandsänderung allmählich verschwand und schließlich ihr Vorzeichen wechselte, so daß also bei Bestrahlung eine Widerstandszunahme (Gegeneffekt) eintrat. Wurde die Drahttemperatur wieder erniedrigt, so blieb der Gegeneffekt bestehen, auch bei Temperaturen, bei denen beim Beginn der Versuchsreihe der normale Effekt eingetreten war. Nach längerem, mehrstündigem Warten trat dann wieder der normale Effekt ein, und es konnte der Versuch in derselben Weise wiederholt werden. Nachstehende Figur gibt ganz schematisch den Verlauf des Effektes mit zunehmender und wieder abnehmender Temperatur an. Aus dem ausgesprochenen Maximum, welches die Größe des Effektes — als Funktion der Drahttemperatur be-

trachtet — durchläuft, geht hervor, daß mehrere, mindestens zwei, Effekte sich überlagern, die entgegengesetzt wirken und verschiedene Funktionen der Temperatur sind.

Zur Deutung der „Gegen"wirkung mußte ein Grund gesucht werden, der eine Erwärmung des Drahtes verursachte. Als solcher kam vor allem die von Wood[1]) beobachtete Tatsache in Frage, daß bei elektrischen Entladungen in Wasserstoff sogenannter „aktiver" Wasserstoff auftritt, der die Eigenschaft hat, Wolframdrähte zu erhitzen und unter Umständen zur Glut zu bringen, wobei gleichzeitig das dem Wasserstoffmolekül zugehörige Viellinienspektrum in der Nähe der Drähte auftritt. Wood deutet diese Erscheinungen in der Weise, daß er annimmt, daß der „aktive" Wasserstoff aus Wasserstoffatomen besteht, die sich an dem Draht zu Molekülen vereinigen und durch die dabei frei werdende Dissoziationswärme die Erhitzung hervorrufen. Der Draht wirkt also als Katalysator für die Reaktion der Wasserstoffatome untereinander. Es zeigt sich aber, daß er diese katalytische Wirkung nur so lange ausübt, als er nicht durch bestimmte Gase, z. B. Sauerstoff, „vergiftet" ist.

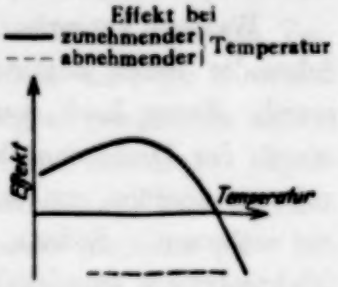


Fig. 1.

Zur Prüfung der Annahme, ob dieser Woodsche Rekombinationseffekt identisch mit dem von mir beobachteten „Gegen"effekt sei, mußte zunächst untersucht werden, ob die bei meinen Versuchen zur Verfügung stehende Dissoziationsenergie überhaupt ausreichte, um eine merkbare Erwärmung der Drahtes hervorzurufen, welche die durch die Wärmeleitfähigkeitsänderung verursachte Abkühlung überwog. Aus der Änderung des Wärmeleitvermögens läßt sich die Größenordnung des Dissoziationsgrades des Wasserstoffs berechnen (s. S. 878) und aus dieser, unter Zugrundelegung der Woodschen Angaben über die Lebensdauer der Wasserstoffatome die Größe der pro Sekunde bei der Wiedervereinigung frei werdenden Energie. Die Durchrechnung ergibt, daß in der Tat eine starke Drahterhitzung infolge der Wiedervereinigung der Wasserstoffatome zu Molekülen möglich ist. Daß diese und damit der Gegeneffekt erst bei höheren Temperaturen des Drahtes in Erscheinung tritt, muß daran liegen, daß bei Zimmertemperatur der Draht durch adsorbierten Sauerstoff vergiftet ist und erst bei höheren Temperaturen durch die dann einsetzende Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff von der

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. **42**, 729, 1921; **44**, 538, 1922.

vergiftenden Schicht befreit wird und seine katalytische Wirkung ausüben kann. Gut im Einklang damit steht die oben angegebene Tatsache, daß der Gegeneffekt, nachdem er einmal eingetreten ist, auch beim Abkühlen des Drahtes bestehen bleibt. Erst nach längerem Unterbrechen der Versuche hört der Gegeneffekt bei tieferen Drahttemperaturen auf, nämlich dann, wenn der Draht durch vorhandene Spuren von Sauerstoff wieder vergiftet ist. Dies Verhalten macht es wahrscheinlich, daß der Gegeneffekt durch die bei der Wiedervereinigung der Wasserstoffatome am Draht frei werdende Wärme hervorgerufen wird.

Weitere Versuche zur Sicherstellung dieser Annahme wurden in folgender Weise angestellt: Vor Füllung des Gefäßes mit Wasserstoff wurde dieses hoch evakuiert und gleichzeitig stark erhitzt. Ferner wurde der Draht zunächst in Wasserstoffatmosphäre und dann im Hochvakuum geglüht, um sämtliche Spuren von Sauerstoff und Wasserdampf zu entfernen. Sodann wurde aufs sorgfältigste gereinigter Wasserstoff (elektrolytisch entwickelt, über Palladiumasbest, Phosphorpentoxyd und durch flüssige Luft geleitet) in das Gefäß gebracht und der Einfluß der Bestrahlung untersucht. Nach dieser Vorbehandlung zeigt sich der Gegeneffekt schon bei geringen Drahttemperaturen. Durch Zulassen von etwas Sauerstoff oder Luft wird der Draht wieder vergiftet und der Gegeneffekt verschwindet.

Eine weitere Erscheinung, die ihre zwanglose Deutung darin findet, daß der Gegeneffekt mit dem Woodschen Rekombinationseffekt identisch ist, ist folgende: Bestrahlt man das untersuchte Gas in kurzen Zeitabständen (etwa jede Minute) und bestimmt die Größe des ursprünglich untersuchten Effektes der Zunahme des Wärmeleitvermögens, so zeigt sich jedesmal eine deutliche Abnahme des Größe des Effektes. Nach längerer Pause (etwa 10 Minuten) erreicht er aber wieder seine alte Größe. Diese Erscheinung weist darauf hin, daß der durch die Bestrahlung geschaffene atomare Wasserstoff die vergiftende Schicht des Drahtes allmählich entfernt: dadurch tritt zum Teil Wiedervereinigung der Atome am Draht und infolgedessen Erwärmung desselben ein, die den eigentlichen Effekt schwächt. Nach Aufhören der Bestrahlung und damit der Wirkung der Wasserstoffatome stellt sich allmählich wieder die alte Vergiftung und damit die ursprüngliche Größe des Effektes ein. Ist der Wasserstoff und das Gefäß vor der Messung mit allergrößter Sorgfalt gereinigt, der Draht aber vorher nicht geglüht, so daß er noch mit Sauerstoff bedeckt ist, so tritt nur bei den ersten Bestrahlungen ein Effekt ein, der (bei gleichbleibender Drahttemperatur) allmählich schwächer

wird und in den Gegeneffekt übergeht, ohne daß auch nach längerem Stehen eine Erholung stattfindet: eben aus dem Grunde, weil kein Sauerstoff zur Vergiftung zur Verfügung steht.

Das Drahtmaterial war bei diesen Versuchen meist Platin: jedoch traten die gleichen Effekte auch bei Eisen- und Nickeldrähten auf. Eine quantitative Messung des Einflußes des Drahtmaterials ist bisher noch nicht durchgeführt.

Die von mir gegebene Deutung der beschriebenen Versuche findet eine Stütze in den Versuchsresultaten von K. F. Bonhoeffer[1]), veröffentlicht in einer vor kurzem erschienenen Abhandlung über das Verhalten von aktivem Wasserstoff. In dieser Arbeit wird der nach der Woodschen Methode durch elektrische Entladungen gewonnene aktive Wasserstoff systematisch auf seine physikalischen und chemischen Eigenschaften hin untersucht. Das Ergebnis ist der wohl ganz überzeugende Nachweis, daß der aktive Wasserstoff mit atomarem identisch ist. Besonders interessant ist, daß auch Bonhoeffer bei seinen Messungen die Festellung machte, daß bei schneller Wiederholung die Metalloberfläche allmählich entgiftet wird und sich dann wieder erholt. Bei seiner, von der meinen ganz verschiedenen Meßmethode (Radiometer, vgl. l. c. S. 209 bis 210) nehmen die Ausschläge bei schneller Wiederholung zu, bei mir nehmen sie ab: in beiden Fällen in völliger Übereinstimmung mit der Anschauung über die Art des Vorgangs.

Diese Übereinstimmung der Eigenschaften des durch Entladung gebildeten aktiven Wasserstoffs und des durch Stöße zweiter Art dissoziierten Wasserstoffs ist wiederum eine Bestätigung der Ansicht, daß die beiden Gase identisch sind. Bei meinen Untersuchungen fällt ja die bei Wood und Bonhoeffer immer noch vorhandene Möglichkeit, die Eigenschaften des aktiven Wasserstoffs auf Ionenwirkungen zurückzuführen, weg, so daß also wohl die Identität als sicher festgestellt betrachtet werden kann.

Zu demselben Ergebnis führen auch die Messungen der Größenordnung der Lebensdauer der Wasserstoffatome. Nach Wood ist diese etwa ein fünftel Sekunde; bei Bonhoeffer ergibt sich ungefähr der gleiche Wert. Aus meinen Messungen läßt sich ebenfalls die Lebensdauer, wenigstens der Größenordnung nach, bestimmen.

Nimmt man an, daß jedes angeregte Quecksilberatom durch einen Stoß zweiter Art ein Wasserstoffmolekül dissoziiert, was nach den

[1]) K. F. Bonhoeffer, ZS. f. phys. Chem. **113**, 199, 1924.

Untersuchungen von Franck und seinen Schülern[1]) bei den von mir benutzten Drucken wahrscheinlich ist, so ist die Zahl Z der pro Zeiteinheit entstehenden Wasserstoffatome gleich der doppelten Zahl der pro Sekunde angeregten Quecksilberatome. Wird nun pro Sekunde die Energie E von dem Gasgemisch absorbiert, so ist, da bei jedem Absorptionsakt die Energie $h \cdot \nu$ (ν ist die Frequenz der anregenden Resonanzlinie 2537 Å-E. des Quecksilbers) der auffallenden Strahlung entzogen wird, $Z = \frac{2E}{h\nu}$. Wenn also n_a die Zahl der Wasserstoffatome ist, so ist die Zunahme derselben pro Sekunde durch Stöße zweiter Art, also die Bildungsgeschwindigkeit

$$\left(\frac{dn_a}{dt}\right)_b = \frac{2E}{h\nu}.$$

Was die Geschwindigkeit der Rückbildung der Atome zu Molekülen betrifft, so erscheint es am richtigsten, sie der Zahl der vorhandenen Wasserstoffatome direkt proportional zu setzen. Denn nach den vorliegenden Erfahrungen hat man es wahrscheinlich bei der Bildung der Wasserstoffmoleküle im wesentlichen mit einer Oberflächenreaktion zu tun, bei der die auf die betreffende Fläche treffenden Atome mit an dieser schon vorhandenen adsorbierten Atomen reagieren. Da bei den von mir benutzten Drucken von mehreren Zentimetern Quecksilber eine Abhängigkeit der adsorbierten Atomzahl vom Druck kaum noch vorhanden sein wird, ist also die Vereinigungsgeschwindigkeit proportional der Zahl der auf die Fläche in der Zeiteinheit auftreffenden Atome, d. h. auch der Zahl n_a der vorhandenen Atome zu setzen. Würde die Reaktion eine homogene Gasreaktion sein, so müßte ihre Geschwindigkeit nach den Überlegungen von Born und Franck[2]), nach welchen Molekülbildung nur bei Dreierstößen eintreten kann, proportional der dritten Potenz der Atomzahl sein. Es scheint nicht ausgeschlossen und es ist beabsichtigt, mit der vorliegenden Methode eine genauere Prüfung des Reaktionsmechanismus auszuführen. Auf Grund der obigen Darlegungen ist die Abnahme der Zahl der Wasserstoffatome, die Rückbildungsgeschwindigkeit, proportional der Zahl n_a zu setzen, also

$$\left(\frac{dn_a}{dt}\right)_r = -cn_a.$$

Der hieraus folgende exponentielle Abfall stimmt gut mit den Bonhoefferschen Meßresultaten überein, wenn man $c = 2$ setzt.

---

[1]) J. Franck, l. c., und G. Cario, ZS. f. Phys. **10**, 185, 1922.

[2]) M. Born und J. Franck, Ann. der Phys. **76**, 225, 1925, und ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925.

Im stationären Zustand, dessen Einstellung bei meinen Untersuchungen stets abgewartet wurde, ist die gesamte Änderung der Zahl der Atome gleich Null, d. h.

$$\left(\frac{dn_a}{dt}\right)_b + \left(\frac{dn_a}{dt}\right)_r = 0,$$

oder

$$\frac{2E}{h\nu} = c\,n_a.$$

Ist α der Dissoziationsgrad des Wasserstoffs unter dem Einfluß der Strahlung und bezeichnet man die Zahl der vorhandenen Wasserstoffmoleküle mit n_m, so ist $\alpha = \frac{n_a}{n_m}$, da ja bei meinen Versuchen stets $n_a \ll n_m$ ist. Also folgt:

$$c = \frac{2E}{h\nu\alpha\, n_m}.$$

α folgt aus den Messungen der Änderung des Wärmeleitvermögens, n_m ist bekannt, also ist durch Messung der pro Sekunde absorbierten Energie E die Größe c, welche für die Lebensdauer der Wasserstoffatome charakteristisch ist, zu bestimmen.

Zur Messung der absorbierten Energie wurde ein Quarzgefäß mit parallelen Endflächen benutzt, und zwar wurde einmal die Energie gemessen, die das Meßgefäß durchsetzte, wenn es hoch evakuiert war und alle Dämpfe ausgefroren waren, und dann die Energie, wenn das Gefäß mit dem untersuchten Wasserstoff-Quecksilberdampfgemisch gefüllt war. Zur Messung diente eine Thermosäule: ihre Eichung erfolgte durch die Strahlung der Hefnerkerze, für welche genaue von Gerlach[1]) ausgeführte Bestimmungen vorliegen.

Der Wert von α ist aus der Änderung des Wärmeleitvermögens zu berechnen unter der Annahme, daß das Wärmeleitvermögen der Gasmischung sich additiv aus dem der Moleküle l_m und dem der Atome l_a zusammensetzt. Diese Annahme ist in Anbetracht des Umstandes, daß alle angegebenen Werte infolge der großen Schwierigkeiten der Messung der Änderung des Wärmeleitvermögens nur Angaben der Größenordnung sind, durchaus zulässig. Es ist daher:

$$l = \frac{l_m + \alpha l_a}{1 + \alpha}$$

[1]) W. Gerlach, Phys. ZS. 14, 577, 1913.

oder

$$\alpha = \frac{b}{\frac{l_a}{l_m} - b - 1},$$

wo

$$b = \frac{l_a - l_m}{l_m}$$

die relative Änderung des Wärmeleitvermögens ist, die gemessen wird.

Der Wert von $\frac{l_a}{l_m}$ ist nach der kinetischen Gastheorie[1]) berechenbar:

$$\frac{l_a}{l_m} = \frac{\bar{c}_a f_a \delta_m^2}{\bar{c}_m f_m \delta_a^2}.$$

Hierbei ist $\bar{c}$ die mittlere Geschwindigkeit, f die Zahl der Freiheitsgrade und δ der Durchmesser der Atome bzw. Moleküle. (Index a bzw. m). Setzt man die Zahlenwerte für diese Größen ein $\frac{f_a}{f_m} = \frac{3}{5}$, $\frac{\bar{c}_a}{\bar{c}_m} = \sqrt{2}$, $\delta_a = 1{,}06 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}$[2]) und $\delta_m = 2.4 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}$[3]), so folgt für α der Wert 0,0003.

Unter Benutzung dieses Wertes und der Messungsergebnisse für E ergibt sich

$$c = 4.$$

Hieraus folgt, da nach den obigen Überlegungen die Rückbildung der Moleküle, d. h. die Abnahme der Zahl der Atome nach der Gleichung

$$n_a = n_{a_0} e^{-ct}$$

erfolgt, daß die Konzentration des atomaren Wasserstoffs nach einer viertel Sekunde auf den $e$ten Teil gesunken ist. Dieser Wert ist natürlich in hohem Maße von der Temperatur und vor allem von der Vergiftung der Gefäßwände abhängig, aber er ist von derselben Größenordnung (etwa 1 Sekunde), die von Wood und Bonhoeffer für die Lebensdauer des aktiven Wasserstoffs bestimmt wurde. Dies ist ein weiteres Argument für die Identität des aktiven und atomaren Wasserstoffs.

Marburg a. d. Lahn, Physikalisches Institut der Universität,
den 30. Juni 1925.

---

[1]) Vgl. z. B. Cl. Schaefer, Einführung in die theorethische Physik, **2**, 380.

[2]) Dies ist der aus dem Bohrschen Atommodell folgenden Wert, s. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. 4. Aufl., S. 108.

[3]) S. z. B. A. Eucken, Phys. ZS. **14**, 331, 1913.

Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen.

Von **W. Heisenberg** in Göttingen.

(Eingegangen am 29. Juli 1925.)

In der Arbeit soll versucht werden, Grundlagen zu gewinnen für eine quantentheoretische Mechanik, die ausschließlich auf Beziehungen zwischen prinzipiell beobachtbaren Größen basiert ist.

Bekanntlich läßt sich gegen die formalen Regeln, die allgemein in der Quantentheorie zur Berechnung beobachtbarer Größen (z. B. der Energie im Wasserstoffatom) benutzt werden, der schwerwiegende Einwand erheben, daß jene Rechenregeln als wesentlichen Bestandteil Beziehungen enthalten zwischen Größen, die scheinbar prinzipiell nicht beobachtet werden können (wie z. B. Ort, Umlaufszeit des Elektrons), daß also jenen Regeln offenbar jedes anschauliche physikalische Fundament mangelt, wenn man nicht immer noch an der Hoffnung festhalten will, daß jene bis jetzt unbeobachtbaren Größen später vielleicht experimentell zugänglich gemacht werden könnten. Diese Hoffnung könnte als berechtigt angesehen werden, wenn die genannten Regeln in sich konsequent und auf einen bestimmt umgrenzten Bereich quantentheoretischer Probleme anwendbar wären. Die Erfahrung zeigt aber, daß sich nur das Wasserstoffatom und der Starkeffekt dieses Atoms jenen formalen Regeln der Quantentheorie fügen, daß aber schon beim Problem der „gekreuzten Felder" (Wasserstoffatom in elektrischem und magnetischem Feld verschiedener Richtung) fundamentale Schwierigkeiten auftreten, daß die Reaktion der Atome auf periodisch wechselnde Felder sicherlich nicht durch die genannten Regeln beschrieben werden kann, und daß schließlich eine Ausdehnung der Quantenregeln auf die Behandlung der Atome mit mehreren Elektronen sich als unmöglich erwiesen hat. Es ist üblich geworden, dieses Versagen der quantentheoretischen Regeln, die ja wesentlich durch die Anwendung der klassischen Mechanik charakterisiert waren, als Abweichung von der klassischen Mechanik zu bezeichnen. Diese Bezeichnung kann aber wohl kaum als sinngemäß angesehen werden, wenn man bedenkt, daß schon die (ja ganz allgemein gültige) Einstein-Bohrsche Frequenzbedingung eine so völlige Absage an die klassische Mechanik oder besser, vom Standpunkt der Wellentheorie aus, an die dieser Mechanik zugrunde liegende Kinematik darstellt, daß auch bei den einfachsten quantentheoretischen Problemen an

eine Gültigkeit der klassischen Mechanik schlechterdings nicht gedacht werden kann. Bei dieser Sachlage scheint es geratener, jene Hoffnung auf eine Beobachtung der bisher unbeobachtbaren Größen (wie Lage, Umlaufszeit des Elektrons) ganz aufzugeben, gleichzeitig also einzuräumen, daß die teilweise Übereinstimmung der genannten Quantenregeln mit der Erfahrung mehr oder weniger zufällig sei, und zu versuchen, eine der klassischen Mechanik analoge quantentheoretische Mechanik auszubilden, in welcher nur Beziehungen zwischen beobachtbaren Größen vorkommen. Als die wichtigsten ersten Ansätze zu einer solchen quantentheoretischen Mechanik kann man neben der Frequenzbedingung die Kramerssche Dispersionstheorie[1]) und die auf dieser Theorie weiterbauenden Arbeiten[2]) ansehen. Im folgenden wollen wir einige neue quantenmechanische Beziehungen herauszustellen suchen und zur vollständigen Behandlung einiger spezieller Probleme benutzen. Wir werden uns dabei auf Probleme von einem Freiheitsgrade beschränken.

§ 1. In der klassischen Theorie ist die Strahlung eines bewegten Elektrons $\left(\text{in der Wellenzone, d. h. } \mathfrak{E} \backsim \mathfrak{H} \backsim \frac{1}{r}\right)$ nicht allein durch die Ausdrücke:

$$\mathfrak{E} = \frac{e}{r^3 c^2}[\mathfrak{r}[\mathfrak{r}\dot{\mathfrak{v}}]],$$

$$\mathfrak{H} = \frac{e}{r^3 c^2}[\dot{\mathfrak{v}}\mathfrak{r}]$$

gegeben, sondern es kommen in nächster Näherung noch Glieder hinzu, z. B. von der Form

$$\frac{e}{r c^3}\dot{\mathfrak{v}}\mathfrak{v},$$

die man als „Quadrupolstrahlung" bezeichnen kann, in noch höherer Näherung Glieder z. B. der Form

$$\frac{e}{r c^4}\dot{\mathfrak{v}}\mathfrak{v}^2;$$

in dieser Weise läßt sich die Näherung beliebig weit treiben. (Im Vorhergehenden bedeuteten: $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ die Feldstärken im Aufpunkt, e die Ladung des Elektrons, $\mathfrak{r}$ den Abstand des Elektrons vom Aufpunkt, $\mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit des Elektrons.)

Man kann sich fragen, wie jene höheren Glieder in der Quantentheorie aussehen müßten. Da in der klassischen Theorie die höheren

[1]) H. v. Kramers, Nature **113**, 673, 1924.

[2]) M. Born, ZS. f. Phys. **26**, 379, 1924. H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925. M. Born und P. Jordan, ZS. f. Phys. (Im Erscheinen.)

Näherungen einfach berechnet werden können, wenn die Bewegung des Elektrons bzw. ihre Fourierdarstellung gegeben ist, so wird man in der Quantentheorie Ähnliches erwarten. Diese Frage hat nichts mit Elektrodynamik zu tun, sondern sie ist, dies scheint uns besonders wichtig, rein kinematischer Natur; wir können sie in einfachster Form folgendermaßen stellen: Gegeben sei eine an Stelle der klassischen Größe $x(t)$ tretende quantentheoretische Größe; welche quantentheoretische Größe tritt dann an Stelle von $x(t)^2$?

Bevor wir diese Frage beantworten können, müssen wir uns daran erinnern, daß es in der Quantentheorie nicht möglich war, dem Elektron einen Punkt im Raum als Funktion der Zeit mittels beobachtbarer Größen zuzuordnen. Wohl aber kann dem Elektron auch in der Quantentheorie eine Ausstrahlung zugeordnet werden; diese Strahlung wird beschrieben erstens durch die Frequenzen, die als Funktionen zweier Variablen auftreten, quantentheoretisch in der Gestalt:

$$\nu(n, n-\alpha) = \frac{1}{h}\{W(n) - W(n-\alpha)\},$$

in der klassischen Theorie in der Form:

$$\nu(n, \alpha) = \alpha \cdot \nu(n) = \alpha \frac{1}{h} \frac{dW}{dn}.$$

(Hierin ist $n \cdot h = J$, einer der kanonischen Konstanten, gesetzt.)

Als charakteristisch für den Vergleich der klassischen mit der Quantentheorie hinsichtlich der Frequenzen kann man die Kombinationsrelationen anschreiben:

Klassisch:

$$\nu(n, \alpha) + \nu(n, \beta) = \nu(n, \alpha + \beta).$$

Quantentheoretisch:

$$\nu(n, n-\alpha) + \nu(n-\alpha, n-\alpha-\beta) = \nu(n, n-\alpha-\beta)$$

bzw. $$\nu(n-\beta, n-\alpha-\beta) + \nu(n, n-\beta) = \nu(n, n-\alpha-\beta).$$

Neben den Frequenzen sind zweitens zur Beschreibung der Strahlung notwendig die Amplituden; die Amplituden können als komplexe Vektoren (mit je sechs unabhängigen Bestimmungsstücken) aufgefaßt werden und bestimmen Polarisation und Phase. Auch sie sind Funktionen der zwei Variablen n und α, so daß der betreffende Teil der Strahlung durch den folgenden Ausdruck dargestellt wird:

Quantentheoretisch:

$$Re\{\mathfrak{A}(n, n-\alpha) e^{i\omega(n, n-\alpha)t}\}. \tag{1}$$

Klassisch:

$$Re\{\mathfrak{A}_\alpha(n) e^{i\omega(n)\cdot\alpha t}\}. \tag{2}$$

Der (in $\mathfrak{A}$ enthaltenen) Phase scheint zunächst eine physikalische Bedeutung in der Quantentheorie nicht zuzukommen, da die Frequenzen der Quantentheorie mit ihren Oberschwingungen im allgemeinen nicht kommensurabel sind. Wir werden aber sofort sehen, daß die Phase auch in der Quantentheorie eine bestimmte, der in der klassischen Theorie analoge Bedeutung hat. Betrachten wir jetzt eine bestimmte Größe $x(t)$ in der klassischen Theorie, so kann man sie repräsentiert denken durch eine Gesamtheit von Größen der Form

$$\mathfrak{A}_\alpha(n)\, e^{i\omega(n).\alpha t},$$

die, je nachdem die Bewegung periodisch ist oder nicht, zu einer Summe oder zu einem Integral vereinigt $x(t)$ darstellen:

$$\left.\begin{aligned} x(n,t) &= \sum_{-\infty}^{+\infty}{}_\alpha\, \mathfrak{A}_\alpha(n)\, e^{i\omega(n).\alpha t} \\ \text{bzw.}\qquad x(n,t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{A}_\alpha(n)\, e^{i\omega(n)\alpha t}\, d\alpha. \end{aligned}\right\} \tag{2a}$$

Eine solche Vereinigung der entsprechenden quantentheoretischen Größen scheint wegen der Gleichberechtigung der Größen n, $n-\alpha$ nicht ohne Willkür möglich und deshalb nicht sinnvoll; wohl aber kann man die Gesamtheit der Größen

$$\mathfrak{A}(n, n-\alpha)\, e^{i\omega(n,\,n-\alpha)t}$$

als Repräsentant der Größe $x(t)$ auffassen und dann die oben gestellte Frage zu beantworten suchen: Wodurch wird die Größe $x(t)^2$ repräsentiert?

Die Antwort lautet klassisch offenbar so:

$$\mathfrak{B}_\beta(n)\, e^{i\omega(n)\beta t} = \sum_{-\infty}^{+\infty}{}_\alpha\, \mathfrak{A}_\alpha\, \mathfrak{A}_{\beta-\alpha}\, e^{i\omega(n)(\alpha+\beta-\alpha)t} \tag{3}$$

$$\text{bzw.}\qquad = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{A}_\alpha\, \mathfrak{A}_{\beta-\alpha}\, e^{i\omega(n)(\alpha+\beta-\alpha)t}\, d\alpha, \tag{4}$$

wobei dann

$$x(t)^2 = \sum_{-\infty}^{+\infty}{}_\beta\, \mathfrak{B}_\beta(n)\, e^{i\omega(n)\beta t} \tag{5}$$

$$\text{bzw.}\qquad = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{B}_\beta(n)\, e^{i\omega(n)\beta t}\, d\beta. \tag{6}$$

Quantentheoretisch scheint es die einfachste und natürlichste Annahme, die Beziehungen (3, 4) durch die folgenden zu ersetzen:

$$\mathfrak{B}(n, n-\beta)\, e^{i\omega(n, n-\beta)t} = \sum_{-\infty}^{+\infty}{}_{\alpha}\, \mathfrak{A}(n, n-\alpha)\, \mathfrak{A}(n-\alpha, n-\beta)\, e^{i\omega(n, n-\beta)t} \quad (7)$$

bzw.

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha\, \mathfrak{A}(n, n-\alpha)\, \mathfrak{A}(n-\alpha, n-\beta)\, e^{i\omega(n, n-\beta)t}; \quad (8)$$

und zwar ergibt sich diese Art der Zusammensetzung nahezu zwangläufig aus der Kombinationsrelation der Frequenzen. Macht man diese Annahme (7) und (8), so erkennt man auch, daß die Phasen der quantentheoretischen $\mathfrak{A}$ eine ebenso große physikalische Bedeutung haben wie die in der klassischen Theorie: nur der Anfangspunkt der Zeit und daher eine allen $\mathfrak{A}$ gemeinsame Phasenkonstante ist willkürlich und ohne physikalische Bedeutung; doch die Phase der einzelnen $\mathfrak{A}$ geht wesentlich in die Größe $\mathfrak{B}$ ein[1]). Eine geometrische Interpretation solcher quantentheoretischer Phasenbeziehungen in Analogie zur klassischen Theorie scheint zunächst kaum möglich.

Fragen wir weiter nach dem Repräsentant der Größe $x(t)^3$, so finden wir ohne Schwierigkeit:

Klassisch:

$$\mathfrak{C}(n, \gamma) = \sum_{-\infty}^{+\infty}\sum_{-\infty}^{+\infty}{}_{\alpha,\beta}\, \mathfrak{A}_{\alpha}(n)\, \mathfrak{A}_{\beta}(n)\, \mathfrak{A}_{\gamma-\alpha-\beta}(n). \quad (9)$$

Quantentheoretisch:

$$\mathfrak{C}(n, n-\gamma) = \sum_{-\infty}^{+\infty}\sum_{-\infty}^{+\infty}{}_{\alpha,\beta}\, \mathfrak{A}(n, n-\alpha)\, \mathfrak{A}(n-\alpha, n-\alpha-\beta)\, \mathfrak{A}(n-\alpha-\beta, n-\gamma) \quad (10)$$

bzw. die entsprechenden Integrale.

In ähnlicher Weise lassen sich alle Größen der Form $x(t)^n$ quantentheoretisch darstellen, und wenn irgend eine Funktion $f[x(t)]$ gegeben ist, so kann man offenbar immer dann, wenn diese Funktion nach Potenzreihen in x entwickelbar ist, das quantentheoretische Analogon finden. Eine wesentliche Schwierigkeit entsteht jedoch, wenn wir zwei Größen $x(t)$, $y(t)$ betrachten und nach dem Produkt $x(t)\,y(t)$ fragen.

---

[1]) Vgl. auch H. A. Kramers und W. Heisenberg, l. c. In die dort benutzten Ausdrücke für das induzierte Streumoment gehen die Phasen wesentlich ein.

Sei $x(t)$ durch $\mathfrak{A}$, $y(t)$ durch $\mathfrak{B}$ charakterisiert, so ergibt sich als Darstellung von $x(t) \cdot y(t)$:

Klassisch:

$$\mathfrak{C}_\beta(n) = \sum_{-\infty}^{+\infty \alpha} \mathfrak{A}_\alpha(n)\, \mathfrak{B}_{\beta-\alpha}(n).$$

Quantentheoretisch:

$$\mathfrak{C}(n, n-\beta) = \sum_{-\infty}^{+\infty \alpha} \mathfrak{A}(n, n-\alpha)\, \mathfrak{B}(n-\alpha, n-\beta).$$

Während klassisch $x(t) \cdot y(t)$ stets gleich $y(t)\, x(t)$ wird, braucht dies in der Quantentheorie im allgemeinen nicht der Fall zu sein. — In speziellen Fällen, z. B. bei der Bildung von $x(t) \cdot x(t)^2$, tritt diese Schwierigkeit nicht auf.

Wenn es sich, wie in der zu Beginn dieses Paragraphen gestellten Frage, um Bildungen der Form

$$v(t)\, \dot{v}(t)$$

handelt, so wird man quantentheoretisch $v\dot{v}$ ersetzen sollen durch $\frac{v\dot{v} + \dot{v}v}{2}$, um zu erreichen, daß $v\dot{v}$ als Differentialquotient von $\frac{v^2}{2}$ auftritt. In ähnlicher Weise lassen sich wohl stets naturgemäße quantentheoretische Mittelwerte angeben, die allerdings in noch höherem Grade hypothetisch sind als die Formeln (7) und (8).

Abgesehen von der eben geschilderten Schwierigkeit dürften Formeln vom Typus (7), (8) allgemein genügen, um auch die Wechselwirkung der Elektronen in einem Atom durch die charakteristischen Amplituden der Elektronen auszudrücken.

§ 2. Nach diesen Überlegungen, welche die Kinematik der Quantentheorie zum Gegenstand hatten, werden wir zum mechanischen Problem übergehen, das auf die Bestimmung der $\mathfrak{A}$, ν, W aus den gegebenen Kräften des Systems abzielt. In der bisherigen Theorie wird dieses Problem gelöst in zwei Schritten:

1. Integration der Bewegungsgleichung

$$\ddot{x} + f(x) = 0. \tag{11}$$

2. Bestimmung der Konstante bei periodischen Bewegungen durch

$$\oint p\, dq = \oint m \dot{x}\, dx = J (= n h). \tag{12}$$

Wenn man sich vornimmt, eine quantentheoretische Mechanik aufzubauen, welche der klassischen möglichst analog ist, so liegt es wohl sehr nahe, die Bewegungsgleichung (11) direkt in die Quantentheorie zu übernehmen, wobei es nur notwendig ist — um nicht vom sicheren Fun-

dament der prinzipiell beobachtbaren Größen abzugehen —, an Stelle der Größen $\bar{x}, f(x)$ ihre aus §1 bekannten quantentheoretischen Repräsentanten zu setzen. In der klassischen Theorie ist es möglich, die Lösung von (11) durch Ansatz von x in Fourierreihen bzw. Fourierintegralen mit unbestimmten Koeffizienten (und Frequenzen) zu suchen; allerdings erhalten wir dann im allgemeinen unendlich viele Gleichungen mit unendlich vielen Unbekannten bzw. Integralgleichungen, die sich nur in speziellen Fällen zu einfachen Rekursionsformeln für die $\mathfrak{A}$ umgestalten lassen. In der Quantentheorie sind wir jedoch vorläufig auf diese Art der Lösung von (11) angewiesen, da sich, wie oben besprochen, keine der Funktion $x(n,t)$ direkt analoge quantentheoretische Funktion definieren ließ.

Dies hat zur Folge, daß die quantentheoretische Lösung von (11) zunächst nur in den einfachsten Fällen durchführbar ist. Bevor wir auf solche einfache Beispiele eingehen, sei noch die quantentheoretische Bestimmung der Konstante nach (12) hergeleitet. Wir nehmen also an, daß die Bewegung (klassisch) periodisch sei:

$$x = \sum_{-\infty}^{+\infty}{}^{\alpha}\, a_\alpha(n)\, e^{i\alpha\omega_n t}; \tag{13}$$

dann ist

$$m\dot{x} = m \sum_{-\infty}^{+\infty} a_\alpha(n) \cdot i\alpha\omega_n e^{i\alpha\omega_n t}$$

und

$$\oint m\dot{x}\,dx = \oint m\dot{x}^2\,dt = 2\pi m \sum_{-\infty}^{+\infty}{}^{\alpha}\, a_\alpha(n)\, a_{-\alpha}(n)\, \alpha^2\omega_n.$$

Da ferner $a_{-\alpha}(n) = \overline{a_\alpha(n)}$ ist (x soll reell sein), so folgt

$$\oint m\dot{x}^2\,dt = 2\pi m \sum_{-\infty}^{+\infty}{}^{\alpha}\, |a_\alpha(n)|^2\, \alpha^2\omega_n. \tag{14}$$

Dieses Phasenintegral hat man bisher meist gleich einem ganzen Vielfachen von h, also gleich $n.h$ gesetzt; eine solche Bedingung fügt sich aber nicht nur sehr gezwungen der mechanischen Rechnung ein, sie erscheint auch selbst vom bisherigen Standpunkt aus im Sinne des Korrespondenzprinzips willkürlich; denn korrespondenzmäßig sind die J nur bis auf eine additive Konstante als ganzzahlige Vielfache von h festgelegt, und an Stelle von (14) hätte naturgemäß zu treten:

$$\frac{d}{dn}(nh) = \frac{d}{dn} \cdot \oint m\dot{x}^2\,dt,$$

das heißt

$$h = 2\pi m \cdot \sum_{-\infty}^{+\infty}{}^{\alpha}\, \alpha \frac{d}{dn}(\alpha\omega_n \cdot |a_\alpha|^2). \tag{15}$$

Eine solche Bedingung legt allerdings die a_α dann auch nur bis auf eine Konstante fest, und diese Unbestimmtheit hat empirisch in dem Auftreten von halben Quantenzahlen zu Schwierigkeiten Anlaß gegeben.

Fragen wir nach einer (14) und (15) entsprechenden quantentheoretischen Beziehung zwischen beobachtbaren Größen, so stellt sich die vermißte Eindeutigkeit von selbst wieder her.

Zwar besitzt eben nur Gleichung (15) eine an die Kramerssche Dispersionstheorie anknüpfende einfache quantentheoretische Verwandlung[1]):

$$h = 4\pi m \sum_0^\infty \alpha \{|a(n, n+\alpha)|^2 \omega(n, n+\alpha) - |a(n, n-\alpha)|^2 \omega(n, n-\alpha)\}, \quad (16)$$

doch diese Beziehung genügt hier zur eindeutigen Bestimmung der a; denn die in den Größen a zunächst unbestimmte Konstante wird von selbst durch die Bedingung festgelegt, daß es einen Normalzustand geben solle, von dem aus keine Strahlung mehr stattfindet; sei der Normalzustand mit n_0 bezeichnet, so sollen also alle

$$a(n_0, n_0 - \alpha) = 0 \text{ (für } \alpha > 0)$$

sein. Die Frage nach halbzahliger oder ganzzahliger Quantelung dürfte daher in einer quantentheoretischen Mechanik, die nur Beziehungen zwischen beobachtbaren Größen benutzt, nicht auftreten können.

Die Gleichungen (11) und (16) zusammen enthalten, wenn sie sich lösen lassen, eine vollständige Bestimmung nicht nur der Frequenzen und Energien, sondern auch der quantentheoretischen Übergangswahrscheinlichkeiten. Die wirkliche mathematische Durchführung gelingt jedoch zunächst nur in den einfachsten Fällen; eine besondere Komplikation entsteht auch bei vielen Systemen, wie z. B. beim Wasserstoffatom, dadurch, daß die Lösungen teils periodischen, teils aperiodischen Bewegungen entsprechen, was zur Folge hat, daß die quantentheoretischen Reihen (7), (8) und die Gleichung (16) stets in eine Summe und ein Integral zerfallen. Quantenmechanisch läßt sich eine Trennung in „periodische und aperiodische Bewegungen“ im allgemeinen nicht durchführen.

Trotzdem könnte man vielleicht die Gleichungen (11) und (16) wenigstens prinzipiell als befriedigende Lösung des mechanischen Problems ansehen, wenn sich zeigen ließe, daß diese Lösung übereinstimmt bzw. nicht in Widerspruch steht mit den bisher bekannten quantenmechanischen Beziehungen; daß also eine kleine Störung eines mechanischen Problems zu Zusatzgliedern in der Energie bzw. in den Frequenzen Anlaß gibt, die

[1]) Diese Beziehung wurde schon auf Grund von Betrachtungen von Dispersion gegeben von W. Kuhn, ZS. f. Phys. **33**, 408, 1925, und Thomas, Naturw. **13**, 1925.

eben den von Kramers und Born gefundenen Ausdrücken entsprechen — im Gegensatz zu denen, welche die klassische Theorie liefern würde. Ferner müßte untersucht werden, ob im allgemeinen der Gleichung (11) auch in der hier vorgeschlagenen quantentheoretischen Auffassung ein Energieintegral $m\frac{\dot{x}^2}{2} + U(x) = \text{const}$ entspricht und ob die so gewonnene Energie — ähnlich, wie klassisch gilt: $\nu = \frac{\partial W}{\partial J}$ — der Bedingung genügt: $\Delta W = h \cdot \nu$. Eine allgemeine Beantwortung dieser Fragen erst könnte den inneren Zusammenhang der bisherigen quantenmechanischen Versuche dartun und zu einer konsequent nur mit beobachtbaren Größen operierenden Quantenmechanik führen. Abgesehen von einer allgemeinen Beziehung zwischen der Kramersschen Dispersionsformel und den Gleichungen (11) und (16) können wir die oben gestellten Fragen nur in den ganz speziellen, durch einfache Rekursion lösbaren Fällen beantworten.

Jene allgemeine Beziehung zwischen der Kramersschen Dispersionstheorie und unseren Gleichungen (11), (16) besteht darin, daß aus Gleichung (11) (d. h. ihrem quantentheoretischen Analogon) ebenso wie in der klassischen Theorie folgt, daß sich das schwingende Elektron gegenüber Licht, das viel kurzwelliger ist als alle Eigenschwingungen des Systems, wie ein freies Elektron verhält. Dieses Resultat folgt auch aus der Kramersschen Theorie, wenn man noch Gleichung (16) berücksichtigt. In der Tat findet Kramers für das durch die Welle $E\cos 2\pi\nu t$ induzierte Moment:

$$M = e^2 E\cos 2\pi\nu t \cdot \frac{2}{h}\sum_0^\infty{}^{\alpha}\left\{\frac{|a(n,n+\alpha)|^2\,\nu(n,n+\alpha)}{\nu^2(n,n+\alpha)-\nu^2} - \frac{|a(n,n-\alpha)|^2\,\nu(n,n-\alpha)}{\nu^2(n,n-\alpha)-\nu^2}\right\},$$

also für $\nu \gg \nu(n,n+\alpha)$

$$M = -\frac{2Ee^2\cos 2\pi\nu t}{\nu^2 \cdot h}\sum_0^\infty{}^{\alpha}\{|a(n,n+\alpha)|^2\,\nu(n,n+\alpha) - |a(n,n-\alpha)|^2\,\nu(n,n-\alpha)\},$$

was wegen (16) übergeht in

$$M = -\frac{e^2 E\cos 2\pi\nu t}{\nu^2 \cdot 4\pi^2 m}.$$

§ 3. Als einfachstes Beispiel soll im folgenden der anharmonische Oszillator behandelt werden:

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x + \lambda x^2 = 0. \qquad (17)$$

Klassisch läßt sich diese Gleichung befriedigen durch einen Ansatz der Form

$$x = \lambda a_0 + a_1 \cos \omega t + \lambda a_2 \cos 2\omega t + \lambda^2 a_3 \cos 3\omega t + \cdots \lambda^{\tau-1} a_\tau \cos \tau \omega t,$$

wobei die a Potenzreihen in λ sind, die mit einem von λ freien Gliede beginnen. Wir versuchen quantentheoretisch einen analogen Ansatz und repräsentieren x durch Glieder der Form

$$\lambda a(n,n); \quad a(n,n-1)\cos\omega(n,n-1)t; \quad \lambda a(n,n-2)\cos\omega(n,n-2)t;$$
$$\ldots \lambda^{\tau-1} a(n,n-\tau)\cos\omega(n,n-\tau)t \ldots$$

Die Rekursionsformeln zur Bestimmung der a und ω lauten (bis auf Glieder der Ordnung λ) nach Gleichung (3), (4) bzw. (7), (8):

Klassisch:

$$\left.\begin{aligned} \omega_0^2 a_0(n) + \frac{a_1^2(n)}{2} &= 0: \\ -\omega^2 + \omega_0^2 &= 0; \\ (-4\omega^2 + \omega_0^2) a_2(n) + \frac{a_1^2}{2} &= 0; \\ (-9\omega^2 + \omega_0^2) a_3(n) + a_1 a_2 &= 0; \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Quantentheoretisch:

$$\left.\begin{aligned} \omega_0^2 a_0(n) + \frac{a^2(n+1,n) + a^2(n,n-1)}{4} &= 0; \\ -\omega^2(n,n-1) + \omega_0^2 &= 0; \\ (-\omega^2(n,n-2) + \omega_0^2) a(n,n-2) + \frac{a(n,n-1)\,a(n-1,n-2)}{2} &= 0; \\ (-\omega^2(n,n-3) + \omega_0^2) a(n,n-3) & \\ + \frac{a(n,n-1)\,a(n-1,n-3)}{2} + \frac{a(n,n-2)\,a(n-2,n-3)}{2} &= 0; \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Hierzu kommt die Quantenbedingung:

Klassisch ($J = nh$):

$$1 = 2\pi m \frac{d}{dJ} \sum_{-\infty}^{+\infty} \tau^2 \frac{|a_\tau|^2 \omega}{4}.$$

Quantentheoretisch:

$$h = \pi m \sum_0^\infty [|a(n+\tau,n)|^2 \omega(n+\tau,n) - |a(n,n-\tau)|^2 \omega(n,n-\tau)].$$

Dies ergibt in erster Näherung, sowohl klassisch wie quantentheoretisch:

$$a_1^2(n) \quad \text{bzw.} \quad a^2(n,n-1) = \frac{(n + \text{const})\,h}{\pi m \omega_0}. \tag{20}$$

Quantentheoretisch läßt sich die Konstante in (20) bestimmen durch die Bedingung, daß $a(n_0, n_0 - 1)$ im Normalzustand Null sein solle. Numerieren wir die n so, daß n im Normalzustand gleich Null wird, also $n_0 = 0$, so folgt

$$a^2(n, n-1) = \frac{n h}{\pi m \omega_0}.$$

Aus den Rekursionsgleichungen (18) folgt dann, daß in der klassischen Theorie a_τ (in erster Näherung in λ) von der Form wird $\varkappa(\tau) n^{\frac{\tau}{2}}$, wo $\varkappa(\tau)$ einen von n unabhängigen Faktor darstellt. In der Quantentheorie ergibt sich aus (19)

$$a(n, n-\tau) = \varkappa(\tau) \sqrt{\frac{n!}{(n-\tau)!}}, \tag{21}$$

wobei $\varkappa(\tau)$ denselben, von n unabhängigen Proportionalitätsfaktor darstellt. Für große Werte von n geht natürlich der quantentheoretische Wert von a_τ asymptotisch in den klassischen über.

Für die Energie liegt es nahe, den klassischen Ansatz

$$\frac{m \dot{x}^2}{2} + m \omega_0^2 \frac{x^2}{2} + \frac{m \lambda}{3} x^3 = W$$

zu versuchen, der in der hier durchgerechneten Näherung auch quantentheoretisch wirklich konstant ist und nach (19), (20) und (21) den Wert hat:

Klassisch:

$$W = \frac{n h \omega_0}{2 \pi}. \tag{22}$$

Quantentheoretisch [nach (7), (8)]:

$$W = \frac{(n + \frac{1}{2}) h \omega_0}{2 \pi} \tag{23}$$

(bis auf Größen der Ordnung λ^2).

Nach dieser Auffassung ist also schon beim harmonischen Oszillator die Energie nicht durch die „klassische Mechanik", d. h. (22) darstellbar, sondern sie hat die Form (23).

Die genauere Durchrechnung auch der höheren Näherungen in W, a, ω soll ausgeführt werden am einfacheren Beispiel des anharmonischen Oszillators vom Typus:

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x + \lambda x^3 = 0.$$

Klassisch kann man hier setzen:

$$x = a_1 \cos \omega t + \lambda a_3 \cos 3 \omega t + \lambda^2 a_5 \cos 5 \omega t + \cdots,$$

analog versuchen wir quantentheoretisch den Ansatz

$$a(n, n-1) \cos \omega(n, n-1) t; \quad \lambda a(n, n-3) \cos \omega(n, n-3) t; \quad \ldots$$

Die Größen a sind wieder Potenzreihen in λ, deren erstes Glied, wie in (21), die Form hat:

$$a(n, n-\tau) = \varkappa(\tau)\sqrt{\frac{n!}{(n-\tau)!}},$$

wie man durch Ausrechnen der den Gleichungen (18), (19) entsprechenden Gleichungen erhält.

Führt man die Berechnung von ω, a nach (18), (19) bis zur Näherung λ^2 bzw. λ durch, so erhält man:

$$\omega(n, n-1) = \omega_0 + \lambda \cdot \frac{3nh}{8\pi\omega_0^2 m} - \lambda^2 \cdot \frac{3h^2}{256\omega_0^5 m^2 \pi^2}(17n^2+7) + \cdots \quad (24)$$

$$a(n, n-1) = \sqrt{\frac{nh}{\pi\omega_0 m}}\left(1 - \lambda\frac{3nh}{16\pi\omega_0^3 m} + \cdots\right). \quad (25)$$

$$a(n, n-3) = \frac{1}{32}\sqrt{\frac{h^3}{\pi^3\omega_0^7 m^3}n(n-1)(n-2)}\left(1 - \lambda\frac{39(n-1)h}{32\pi\omega_0^3 m}\right). \quad (26)$$

Die Energie, die als das konstante Glied von

$$m\frac{\dot{x}^2}{2} + m\omega_0^2\frac{x^2}{2} + \frac{m\lambda}{4}x^4$$

definiert ist (daß die periodischen Glieder wirklich alle Null sind, konnte ich nicht allgemein beweisen, in den durchgerechneten Gliedern war es der Fall), ergibt sich zu

$$W = \frac{(n+\frac{1}{2})h\omega_0}{2\pi} + \lambda \cdot \frac{3(n^2+n+\frac{1}{2})h^2}{8 \cdot 4\pi^2\omega_0^2 \cdot m}$$
$$- \lambda^2 \cdot \frac{h^3}{512\pi^3\omega_0^5 m^2}\left(17n^3 + \frac{51}{2}n^2 + \frac{59}{2}n + \frac{21}{2}\right). \quad (27)$$

Diese Energie kann man auch noch nach dem Kramers-Bornschen Verfahren berechnen, indem man das Glied $\frac{m\lambda}{4}x^4$ als Störungsglied zum harmonischen Oszillator auffaßt. Man kommt dann wirklich wieder genau zum Resultat (27), was mir eine bemerkenswerte Stütze für die zugrundegelegten quantenmechanischen Gleichungen zu sein scheint. Ferner erfüllt die nach (27) berechnete Energie die Formel [vgl. (24)]:

$$\frac{\omega(n, n-1)}{2\pi} = \frac{1}{h} \cdot [W(n) - W(n-1)],$$

welche ebenfalls als notwendige Bedingung für die Möglichkeit einer den Gleichungen (11) und (16) entsprechenden Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten zu betrachten ist.

Zum Schluß sei der Rotator als Beispiel angeführt und auf die Beziehung der Gleichungen (7), (8) zu den Intensitätsformeln beim Zeemaneffekt[1]) und bei den Multipletts[2]) hingewiesen.

Sei der Rotator repräsentiert durch ein Elektron, das im konstanten Abstand a um einen Kern kreist. Die „Bewegungsgleichungen" besagen dann klassisch wie quantentheoretisch nur, daß das Elektron im konstanten Abstand a eine ebene, gleichförmige Rotation um den Kern beschreibt mit der Winkelgeschwindigkeit ω. Die „Quantenbedingung" (16) ergibt nach (12):

$$h = \frac{d}{dn}(2\pi m a^2 \omega),$$

nach (16):

$$h = 2\pi m \{a^2 \omega(n+1, n) - a^2 \omega(n, n-1)\},$$

woraus in beiden Fällen folgt:

$$\omega(n, n-1) = \frac{h \cdot (n + \text{const})}{2\pi m a^2}.$$

Die Bedingung, daß im Normalzustand ($n_0 = 0$) die Strahlung verschwinden solle, führt zu der Formel:

$$\omega(n, n-1) = \frac{h \cdot n}{2\pi m a^2}. \tag{28}$$

Die Energie wird

$$W = \frac{m}{2} v^2$$

oder nach (7), (8)

$$W = \frac{m}{2} a^2 \cdot \frac{\omega^2(n, n-1) + \omega^2(n+1, n)}{2} = \frac{h^2}{8\pi^2 m a^2}(n^2 + n + \tfrac{1}{2}), \tag{29}$$

was wieder der Beziehung $\omega(n, n-1) = \frac{2\pi}{h}[W(n) - W(n-1)]$ genügt. Als Stütze für die von der bisher üblichen Theorie abweichenden Formeln (28) und (29) kann es angesehen werden, daß viele Bandenspektren (auch solche, bei denen die Existenz eines Elektronenimpulses unwahrscheinlich ist) nach Kratzer[3]) Formeln vom Typus (28), (29) (die man bisher der klassisch-mechanischen Theorie zuliebe durch halbzahlige Quantelung zu erklären suchte) zu fordern scheinen.

---

[1]) Goudsmit und R. de L. Kronig, Naturw. **13**, 90, 1925; H. Hönl, ZS. f. Phys. **31**, 340, 1925.

[2]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **31**, 885, 1925; A. Sommerfeld und H. Hönl, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 141; H. N. Russell, Nature **115**, 835, 1925.

[3]) Vgl. z. B. A. Kratzer, Sitzungsber. d. Bayr. Akad. 1922, S. 107.

Um beim Rotator zu den Goudsmit-Kronig-Hönlschen Formeln zu gelangen, müssen wir das Gebiet der Probleme mit einem Freiheitsgrad verlassen und annehmen, daß der Rotator, in irgendwelcher Richtung im Raume, um die Achse z eines äußeren Feldes eine sehr langsame Präzession $\mathfrak{o}$ ausführe. Die dieser Präzession entsprechende Quantenzahl heiße m. Dann wird die Bewegung repräsentiert durch die Größen

$$\begin{aligned} z:&\ a(n, n-1; m, m)\cos\omega(n, n-1)t;\\ x+iy:&\ b(n, n-1; m, m-1)\,e^{i[\omega(n, n-1)+\mathfrak{o}]t};\\ &\ b(n, n-1; m-1, m)\,e^{i[-\omega(n, n-1)+\mathfrak{o}]t}. \end{aligned}$$

Die Bewegungsgleichungen lauten einfach:

$$x^2+y^2+z^2=a^2,$$

was nach (7) zu den Gleichungen[1]) Anlaß gibt:

$$\begin{aligned} &\tfrac{1}{2}\{\tfrac{1}{2}a^2(n, n-1; m, m)+b^2(n, n-1; m, m-1)+b^2(n, n-1; m, m+1)\\ &+\tfrac{1}{2}a^2(n+1, n; m, m)+b^2(n+1, n; m-1, m)+b^2(n+1, n; m+1, m)\}=a^2. \end{aligned}\tag{30}$$

$$\begin{aligned} &\tfrac{1}{2}a(n, n-1; m, m)\,a(n-1, n-2; m, m)\\ &=b(n, n-1; m, m+1)\,b(n-1, n-2; m+1, m)\\ &+b(n, n-1; m, m-1)\,b(n-1, n-2; m-1, m). \end{aligned}\tag{31}$$

Hierzu kommt nach (16) die Quantenbedingung:

$$\begin{aligned} &2\pi m\{b^2(n, n-1; m, m-1)\,\omega(n, n-1)\\ &-b^2(n, n-1; m-1, m)\,\omega(n, n-1)\}=(m+\text{const})\,h. \end{aligned}\tag{32}$$

Die diesen Gleichungen entsprechenden klassischen Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} &\tfrac{1}{2}a_0^2+b_1^2+b_{-1}^2=a^2;\\ &\tfrac{1}{4}a_0^2=b_1b_{-1};\\ &2\pi m(b_{+1}^2-b_{-1}^2)\omega=(m+\text{const})\,h \end{aligned}\right\}\tag{33}$$

genügen (bis auf die unbestimmte Konstante bei m) zur eindeutigen Festlegung der a_0, b_1, b_{-1}.

Die am einfachsten sich darbietende Lösung der quantentheoretischen Gleichungen (30), (31), (32) lautet:

$$b(n, n-1; m, m-1)=a\sqrt{\frac{(n+m+1)(n+m)}{4(n+\frac{1}{2})n}};$$

$$b(n, n-1; m-1, m)=a\sqrt{\frac{(n-m)(n-m+1)}{4(n+\frac{1}{2})n}};$$

$$a(n, n-1; m, m)=a\sqrt{\frac{(n+m+1)(n-m)}{(n+\frac{1}{2})n}}.$$

[1]) Die Gleichung (30) ist im wesentlichen identisch mit den Ornstein-Burgerschen Summenregeln.

Diese Ausdrücke stimmen mit den Formeln von Goudsmit, Kronig und Hönl überein; man kann jedoch nicht einfach einsehen, daß diese Ausdrücke die einzige Lösung von (30), (31), (32) darstellen — was mir jedoch bei Beachtung der Randbedingungen (Verschwinden der a, b am „Rande", vgl. die oben zitierten Arbeiten von Kronig, Sommerfeld und Hönl, Russell) wahrscheinlich scheint.

Eine der hier angestellten ähnliche Überlegung führt auch bei den Intensitätsformeln der Multipletts zu dem Ergebnis, daß die genannten Intensitätsregeln mit Gleichung (7) und (16) im Einklang stehen. Dieses Resultat dürfte wiederum als Stütze insbesondere für die Richtigkeit der kinematischen Gleichung (7) anzusprechen sein.

Ob eine Methode zur Bestimmung quantentheoretischer Daten durch Beziehungen zwischen beobachtbaren Größen, wie die hier vorgeschlagene, schon in prinzipieller Hinsicht als befriedigend angesehen werden könnte, oder ob diese Methode doch noch einen viel zu groben Angriff auf das physikalische, zunächst offenbar sehr verwickelte Problem einer quantentheoretischen Mechanik darstellt, wird sich erst durch eine tiefergehende mathematische Untersuchung der hier sehr oberflächlich benutzten Methode erkennen lassen.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

Die Druckabhängigkeit der atomaren Schwingungsfrequenzen bei elementaren Festkörpern.

Von **H. Sirk** in Wien.

(Eingegangen am 29. Juli 1925.)

Es wird die relative Druckänderung der atomaren Schwingungsfrequenzen längs der Schmelzkurve einerseits nach Grüneisens Theorie des festen Zustandes, andrerseits aus Lindemanns Vorstellungen über den Schmelzvorgang berechnet. Für Blei können die Zahlenwerte dieser beiden Größen berechnet und miteinander verglichen werden.

Grüneisen[1]) hat eine Theorie des festen Zustandes aufgestellt, indem er von der Annahme ausging, daß die Atome durch anziehende und abstoßende Kräfte nach bestimmten Gleichgewichtslagen dirigiert werden. Aus den angenommenen Kräften wird unter Vernachlässigung der Kopplung die Atomfrequenz ν abgeleitet. Grüneisen berechnet aus der von ihm auf Grund seiner Annahmen abgeleiteten Zustandsgleichung die Größe

$$\frac{d\ln\nu}{d\ln v} = \frac{v\left(\frac{\partial v}{dT}\right)_p}{c_v\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} = -\gamma \qquad (1)$$

(v spezifisches Volumen, c_v spezifische Wärme bei konstantem Volumen), die für verschiedene Elemente denselben Wert haben sollte. Das ist aber nicht der Fall, was nach Grüneisen gegen das von ihm angenommene atomare Anziehungsgesetz spricht. Wohl aber ist, wie nach der Theorie zu erwarten, γ bei demselben Element von Druck- und Temperaturänderungen in erster Annäherung unabhängig. Denn für ein die niederen Temperaturen umfassendes Intervall konnte sowohl die Temperaturänderung der Kompressibilität und des spezifischen Volumens als auch ν aus dem konstant angenommenen γ mit den Messungen ziemlich übereinstimmend berechnet werden. Für höhere, der Schmelztemperatur nahe Temperaturen, wo die Schwingungsamplituden verhältnismäßig groß sind, ist zwar nicht mehr zu erwarten, daß die tatsächlichen Verhältnisse durch die Theorie quantitativ einigermaßen zutreffend wiedergegeben werden. Trotzdem führt Grüneisen unter der Annahme, daß γ bis zur Schmelztemperatur hinauf seinen Wert beibehält, eine

[1]) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **39**, 258, 1912.

Schätzung der relativen Volumenausdehnung zwischen Nullpunkt und Schmelztemperatur durch, die einer Schätzung dieser Größe, welche durch Extrapolation von empirischem Material gewonnen wurde, ziemlich nahe kommt.

Es soll nun auf folgendem Wege versucht werden, ein Urteil darüber zu gewinnen, inwieweit Grüneisens Vorstellungen bei der Schmelztemperatur selbst gültig sind. Es wird unter der Annahme, daß γ auch bei der Schmelztemperatur seinen Wert beibehält, die relative Druckabhängigkeit des ν längs der Schmelzkurve ermittelt. Dieselbe Rechnung wird mit der Frequenz ν^* durchgeführt, die sich aus Lindemanns Vorstellungen über die Schmelztemperatur ergibt.

Es ist die relative Druckänderung von ν längs der Schmelzkurve

$$\frac{1}{\nu}\left(\frac{d\nu}{dp}\right)_s = \frac{1}{\nu}\left(\frac{\partial \nu}{\partial p}\right)_T + \frac{1}{\nu}\left(\frac{\partial \nu}{\partial T}\right)_p \frac{dT}{dp}, \tag{2}$$

wo T, die Schmelztemperatur in absoluter Zählung, eine Funktion des Druckes darstellt. Der Index s bedeutet hier und im folgenden eine Differentiation längs der Schmelzkurve. Durch Differentiation von $\ln \nu$ nach p bzw. T mit $\ln v$ als Mittelsfunktion folgt unter nachträglicher Verwendung von (1):

$$\frac{1}{\nu}\left(\frac{\partial \nu}{\partial p}\right)_T = \frac{d\ln \nu}{d\ln v}\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\gamma\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T,$$

$$\frac{1}{\nu}\left(\frac{\partial \nu}{\partial T}\right)_p = \frac{d\ln \nu}{d\ln v}\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\gamma\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Diese beiden Werte ergeben, in (2) eingesetzt:

$$\frac{1}{\nu}\left(\frac{d\nu}{dp}\right)_s = -\gamma\left[\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \frac{dT}{dp}\right] = \gamma\left(\varkappa - 3\alpha\frac{dT}{dp}\right), \tag{3}$$

wo $\varkappa$ den kubischen Kompressionskoeffizienten pro Atmosphäre beim Schmelzpunkt, α den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten beim Schmelzpunkt und $\frac{dT}{dp}$ die Änderung der Schmelztemperatur pro Atmosphäre bedeutet. Gleichung (3) gibt also die Druckänderung von ν pro Atmosphäre beim Schmelzpunkt nach Grüneisens Vorstellungen.

Lindemann[1]) machte bei Aufstellung seiner Schmelzpunktsformel die Annahme, daß das Verhältnis des Abstandes der ruhend gedachten Atomoberflächen zum Abstand ihrer Mittelpunkte konstant sei. Das ist bei dieser Untersuchung, wo die Druckabhängigkeit der Frequenz bei

[1]) F. Lindemann, Dissertation Berlin 1911.

ein und demselben Element behandelt wird, nicht zulässig, es muß dieses Verhältnis ϱ als Funktion des spezifischen Volumens betrachtet werden. Weiter machen wir mit Lindemann die Annahme, daß Schmelzung eintritt, wenn die Amplituden der thermischen Schwingungen so groß geworden sind, daß die Oberflächen der als starrelastische Kugeln gedachten Atome sich berühren. Die Atome seien nach allen Richtungen gleichmäßig gebunden. Der Abstand der Ruhelagen der Mittelpunkte zweier benachbarter Atome bei der Schmelztemperatur sei D, ihr Durchmesser s. Es ist dann

$$D = s + \varrho D. \tag{4}$$

D hängt bei Volumenänderungen desselben Stoffes mit dem spezifischen Schmelzvolumen zusammen durch

$$D = c v^{1/3}, \tag{5}$$

wo c bei demselben Element eine Konstante ist. Bei der Schmelztemperatur ist die Schwingungsamplitude eines Atoms $\frac{\varrho D}{2}$, seine mittlere kinetische Energie, wenn wir bei der Schmelztemperatur das Äquipartitionstheorem als gültig annehmen, proportional der Schmelztemperatur T. Es ist somit bei demselben Element $v^{*2}\varrho^2 D^2 \sim T$. Unter Verwendung von (5) ist $v^{*2}\varrho^2 v^{2/3} \sim T$. Daraus folgt:

$$v^* = K T^{1/2} \varrho^{-1} v^{-1/3}, \tag{6}$$

wo K für ein bestimmtes Element eine Konstante ist. Der 2. Faktor ist eine Funktion des Druckes allein, der 3. und 4. eine Funktion des Volumens allein. Logarithmische Differentiation von (6) nach p unter Verwendung von v als Mittelsfunktion für den 3. und 4. Faktor ergibt:

$$\frac{1}{v^*}\left(\frac{dv^*}{dp}\right)_s = \frac{1}{2T}\frac{dT}{dp} - \left(\frac{1}{\varrho}\frac{d\varrho}{dv} + \frac{1}{3v}\right)\left(\frac{dv}{dp}\right)_s. \tag{7}$$

Aus (4) und (5) folgt:

$$\varrho = 1 - \frac{s}{c} v^{-1/3},$$

daher ist

$$\frac{1}{\varrho}\frac{d\varrho}{dv} = \frac{1}{\varrho}\left(\frac{1}{3}\frac{s}{c} v^{-1/3}\right)\frac{1}{v} = \frac{1}{\varrho}\frac{1}{3}(1-\varrho)\frac{1}{v} = \frac{1}{3}\left(\frac{1}{\varrho} - 1\right)\frac{1}{v}.$$

Ferner ist:

$$\left(\frac{dv}{dp}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \frac{dT}{dp} + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T.$$

Diese beiden Werte ergeben, in (7) eingesetzt:

$$\frac{1}{\nu^*}\left(\frac{d\nu^*}{dp}\right)_s = \frac{1}{2T}\frac{dT}{dp} - \frac{1}{3\varrho v}\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \frac{dT}{dp} + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T\right]$$

$$= \left[\frac{1}{2T} - \frac{1}{3\varrho v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]\frac{dT}{dp} - \frac{1}{3\varrho v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{1}{2T} - \frac{\alpha}{\varrho}\right)\frac{dT}{dp} + \frac{\varkappa}{3\varrho}, \quad (8)$$

wo α und $\varkappa$ die früher angegebene Bedeutung haben. Um Formel (8), die uns die relativen Druckänderungen der Atomfrequenzen nach Lindemanns Vorstellungen längs der Schmelzkurve gibt, anwenden zu können, müssen wir noch ϱ, das Verhältnis des Oberflächenabstandes der Atome in ihrer Ruhelage zum Abstand ihrer Mittelpunkte, durch meßbare Größen ausdrücken.

Eucken[1]) hat die Schwingungsamplitude eines Atoms berechnet, indem er die aus dem Äquipartitionstheorem folgende Schwingungsenergie kT gleichsetzte der potentiellen Energie in der Amplitude und diese durch Masse und Schwingungsfrequenz des Atoms ausdrückte. Er findet für die Schwingungsamplitude:

$$x = 0{,}205 \cdot 10^{-8}\sqrt{\frac{T}{A(\nu \cdot 10^{-12})^2}},$$

wo A das Atomgewicht bedeutet. Andererseits ist diese Schwingungsamplitude nach den entwickelten Vorstellungen $\frac{\varrho D}{2}$. Daraus folgt:

$$\varrho = \frac{0{,}41 \cdot 10^{-8}}{D}\sqrt{\frac{T}{A(\nu \cdot 10^{-12})}}. \quad (9)$$

Da unter den Elementen, für welche Grüneisens Funktion γ berechnet wurde[2]), nur beim Blei die Änderung der Schmelztemperatur mit dem Druck bekannt ist, so kann nur bei diesem Element ein Vergleich der nach (3) bzw. nach (8) berechneten relativen Druckänderungen der Schwingungsfrequenz durchgeführt werden.

Nach Vegards[3]) röntgenspektroskopischen Messungen ist die Gitterstruktur des Bleies flächenzentriert kubisch, so daß die für Anwendung der Lindemannschen Vorstellungen notwendige Gleichmäßigkeit der Bindungen erfüllt ist. Die Kantenlänge beträgt 4,91 Å bei Zimmertemperatur. Somit ist die Distanz der Atommittelpunkte von Nachbaratomen bei Schmelztemperatur:

$$D = \tfrac{1}{2}\sqrt{2} \cdot 4{,}91 \cdot 10^{-8} \cdot 1{,}009 = 3{,}50 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

[1]) A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, S. 343.
[2]) Grüneisen, l. c. S. 273.
[3]) L. Vegard, Phil. Mag. **32**, 65, 1916.

Der letzte Faktor bei der Berechnung wurde hinzugefügt, um der linearen Ausdehnung von Zimmertemperatur auf Schmelztemperatur Rechnung zu tragen. Mit diesem Werte und mit einem $\nu = 1{,}83 \cdot 10^{13}$, das als größte Schwingungsfrequenz in Debyes Formel für die spezifische Wärme aus Messungen von Eucken und Schwers[1]) berechnet wurde, folgt mit $T = 600$ und $A = 207$ ein $\varrho = 0{,}109$. Nach Messungen von Johnston und Adams[2]) beträgt $\frac{dT}{dp} = 0{,}00803$ pro Atmosphäre. Nach Vicentini und Omodei[3]) ist für festes Blei bei Schmelztemperatur $\alpha = 2{,}95 \cdot 10^{-5}$. Nach Grüneisen (l. c. S. 273) ist für Blei $\gamma = 2{,}60$ und $\varkappa = 2{,}4 \cdot 10^{-6}$ pro Atmosphäre. Dieser für mittlere Temperaturen gültige Wert wurde, da bei Blei die Änderung des Kompressionskoeffizienten mit der Temperatur nur unsicher bekannt ist, auch für die Schmelztemperatur angenommen. Mit diesen Daten ergibt sich für die relative Frequenzänderung durch die Drucksteigerung von 1 Atm. nach Formel (3):

$$\frac{1}{\nu}\left(\frac{d\nu}{dp}\right)_s = + 4{,}4 \cdot 10^{-6},$$

nach Formel (8):

$$\frac{1}{\nu^*}\left(\frac{d\nu^*}{dp}\right)_s = + 11{,}8 \cdot 10^{-6}.$$

Es sind also die nach den beiden ganz verschiedenen Methoden berechneten Druckabhängigkeiten der Frequenz von derselben Größenordnung. Es ist aber der aus Lindemanns Vorstellungen berechnete Wert um mehr als zweimal größer als der auf Grund von Grüneisens Annahmen ermittelte, der gewonnen wurde, indem die von Grüneisen ursprünglich für tiefe Temperaturen eingeführten Vorstellungen auch noch bei der Schmelztemperatur als gültig angenommen wurden. Ferner legt Grüneisen seinen Betrachtungen ein einfach kubisches Gitter zugrunde, während das Gitter des Bleies kubisch flächenzentriert ist. Durch diesen Umstand wird aber die durch Formel (9) von Grüneisens Abhandlung definierte Atomfrequenz ν, wie eine Betrachtung ihrer Ableitung ergibt, nur um einen konstanten Zahlenfaktor verändert, so daß $\frac{d \ln \nu}{d \ln v} = -\gamma$ seinen Wert beibehält. Bei Beurteilung der Abweichung von $\frac{1}{\nu}\left(\frac{d\nu}{dp}\right)_s$

---

[1]) A. Eucken und F. Schwers, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 578, 1913, und A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, S. 102.

[2]) J. Johnston und L. H. Adams, ZS. f. anorg. Chem. **72**, 28, 1911.

[3]) G. Vicentini und D. Omodei, nach Landolt-Börnstein.

und $\frac{1}{v^*}\left(\frac{dv^*}{dp}\right)_s$ voneinander ist zu bedenken, daß die Werte von γ, wie schon erwähnt, im Gegensatz zur Theorie nicht für alle Elemente denselben Wert haben; die von Grüneisen (l. c. S. 273) für zehn verschiedene Elemente gegebenen Werte zeigen Schwankungen zwischen 1,61 (Mg) und 2,93 (Au), also Unstimmigkeiten von derselben Größenordnung wie die beiden für die relative Druckänderung der Frequenzen berechneten Werte. Andererseits ist zu bemerken, daß Lindemanns Vorstellungen über den Schmelzvorgang ziemlich unbestimmt sind, insbesondere wegen des nicht definierten und schwer definierbaren Begriffs der Atomoberflächen, so daß die Formel (8) auch nur eine erste Annäherung an die tatsächlichen Verhältnisse darstellen kann. Allerdings ist die Übereinstimmung der nach Lindemann berechneten Frequenzen mit den aus Messungen der spezifischen Wärme nach Debye als maximale Schwingungsfrequenzen berechneten Werten im allgemeinen sehr gut. Beim Blei[1]) z. B. ergibt sich aus der Schmelztemperatur nach Lindemann die Frequenz $1{,}85 \cdot 10^{12}$, aus der spezifischen Wärme $1{,}83 \cdot 10^{12}$.

Von weiteren in die Ableitung von (8) eingehenden Näherungsannahmen soll noch der Einfluß einer von diesen, welcher der Rechnung verhältnismäßig leicht zugänglich ist, untersucht werden. Es wurde für die kinetische Energie der Atome das Äquipartitionstheorem für die Schmelztemperatur als gültig angenommen. Läßt man diese Annahme fallen und bestimmt die aus der Quantentheorie folgende Frequenz ν_q, indem man die mittlere kinetische Energie eines Atoms bei der Schmelztemperatur mit genügender Annähernng proportional $T - \frac{\beta \nu_q}{2}$ setzt, wo $\beta = \frac{h}{k}$, so folgt in derselben Weise wie bei (6):

$$\nu_q = K\left(T - \frac{\beta \nu_q}{2}\right)^{1/2} \varrho^{-1} v^{-1/3}. \tag{10}$$

Logarithmisches Differenzieren dieser Formel ergibt:

$$\frac{1}{\nu_q}\left(\frac{d\nu_q}{dp}\right)_s = \frac{1}{2\left(T - \frac{\beta \nu_q}{2}\right)} \frac{dT}{dp} - \frac{1}{2\left(T - \frac{\beta \nu_q}{2}\right)} \frac{\beta \nu_q}{2} \frac{1}{\nu_q}\left(\frac{d\nu_q}{dp}\right)_s$$

$$- \left(\frac{1}{\varrho}\frac{d\varrho}{dv} + \frac{1}{3v}\right)\left(\frac{dv}{dp}\right)_s.$$

[1]) Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, S. 102.

Zerlegt man den Faktor des ersten Gliedes nach der Gleichung

$$\frac{1}{2\left(T-\frac{\beta\nu_q}{2}\right)}=\frac{1}{2T}+\frac{\frac{\beta\nu_q}{2}}{T-\frac{\beta\nu_q}{2}}\cdot\frac{1}{2T}$$

und benutzt dann (7), so folgt:

$$\frac{1}{\nu_q}\left(\frac{d\nu_q}{dp}\right)_s=\frac{1}{\nu^*}\left(\frac{d\nu^*}{dp}\right)_s+\frac{\frac{\beta\nu_q}{2}}{T-\frac{\beta\nu_q}{2}}\frac{1}{2T}\frac{dT}{dp}-\frac{1}{2\left(T-\frac{\beta\nu_q}{2}\right)}\frac{\beta\nu_q}{2}\cdot\frac{1}{\nu_q}\left(\frac{d\nu_q}{dp}\right)_s.$$

Setzt man zur Abkürzung

$$\frac{\frac{\beta\nu_q}{2}}{2\left(T-\frac{\beta\nu_q}{2}\right)}=\varepsilon,$$

so folgt:

$$\frac{1}{\nu_q}\left(\frac{d\nu_q}{dp}\right)_s(1+\varepsilon)=\frac{1}{\nu^*}\left(\frac{d\nu^*}{dp}\right)_s+\varepsilon\frac{1}{T}\frac{dT}{dp}.$$

Aus den Messungen der spezifischen Wärme des Bleies (Eucken und Schwers, l. c.) folgt $\beta\nu=88$, woraus sich für Blei $\varepsilon=0{,}040$ berechnet. Wir erhalten daher aus obiger Gleichung unter Berücksichtigung, daß $\varepsilon \ll 1$ ist, mit genügender Annäherung

$$\frac{1}{\nu_q}\left(\frac{d\nu_q}{dp}\right)_s-\frac{1}{\nu^*}\left(\frac{d\nu^*}{dp}\right)_s=\varepsilon\left[\frac{1}{T}\frac{dT}{dp}-\frac{1}{\nu^*}\left(\frac{d\nu^*}{dp}\right)_s-\varepsilon\frac{1}{T}\frac{dT}{dp}\right].$$

Eine Berechnung dieser Differenz mit den angegebenen Daten ergibt $0{,}044\,.\,10^{-6}$, zeigt also, daß der durch Annahme des Äquipartitionstheorems begangene Fehler nicht in Betracht kommt.

Institut für theoretische Physik an der Universität Wien.

Über die $K\beta$-Linien in den Röntgenemissionsspektra der Elemente Phosphor und Kalium.

Von **Osvald Lundquist** in Lund.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 30. Juli 1925.)

In dieser Arbeit wird gezeigt, wie die $K\beta$-Linien des Phosphors sowohl von der chemischen Bindung, in die das emittierende Phosphoratom eingeht, als auch vom benutzten Antikathodenmaterial in der Röntgenröhre abhängig sind. Beim Kalium, wo zwölf verschiedene Verbindungen als Substanzen auf der Kupferantikathode benutzt sind, kann man dagegen keinen Einfluß der chemischen Bindung des Kaliumatoms wahrnehmen.

In früheren Arbeiten[1]) von Lindh und dem Verfasser, sind einige Untersuchungen über die Struktur der $K\beta_1$-Linie der Elemente Chlor, Schwefel und Phosphor mitgeteilt worden. Beim Schwefel wurde gezeigt, daß die Struktur dieser Linie nicht nur von der chemischen Verbindung, in die das emittierende Atom einging, sondern auch von dem benutzten Antikathodenmaterial, abhängig ist. Die Untersuchung über Phosphor umfaßte nur relative Messungen einer geringen Anzahl von Verbindungen, wobei Glimmer als Gitter verwendet wurde. Der Kalkspatkristall, der bei Chlor und Schwefel als Gitter diente, konnte bei Phosphor nicht mit Vorteil benutzt werden, weil der Glanzwinkel zu groß war (73°), um gut meßbare Linien zu geben. Deshalb war es bei Phosphor notwendig, einen Kristall mit größerer Gitterkonstante zu wählen. Durch Berechnung fanden wir, daß ein Glimmerkristall einen mäßigen Glanzwinkel und doch genügende Dispersion geben sollte, wenn Aufnahmen in dritter Ordnung gemacht wurden. Die Phosphorlinien wurden aber auch mit diesem Kristall ziemlich breit und diffus. In der vorliegenden Untersuchung, die auf Anregung von Privatdozent Herrn Dr. A. E. Lindh ausgeführt worden ist, sind die $K\beta$-Linien des Phosphors eingehender untersucht, und um genauere Werte der Wellenlängen zu erhalten, sind die Platten, mit einigen Ausnahmen, doppelseitig aufgenommen. Sämtliche Aufnahmen sind mit Quarz als Gitter erfolgt. Die Dispersion dieses Gitters ist freilich geringer als die des Glimmers, aber die Phosphorlinien werden mit dem erstgenannten Kristall viel schärfer als mit dem letztgenannten. Die Gitterkonstante des Quarzes ist aus Siegbahns „Spektroskopie der Röntgenstrahlen“ entnommen ($\log 2d = 0{,}92908 - 8$).

---

[1]) Ark. f. Mat., Astron. och Fys. **18**, Nr. 14, 1924, ebenda Nr. 34 und 35.

Um nachzusehen, ob der bei Chlor, Schwefel und Phosphor beobachtete Effekt auch bei Elementen oberhalb Chlor zu finden ist, wurden die $K\beta$-Linien des Kaliums untersucht. Als emittierende Substanz sind dabei zwölf verschiedene Verbindungen benutzt worden, wobei als Antikathodenmaterial Kupfer durchgehend verwendet wurde. In der Struktur der erwähnten Linien kann man indessen keinen Einfluß der chemischen Bindung spüren.

Die experimentellen Anordnungen waren dieselben, die früher beschrieben worden sind[1]). Sämtliche Aufnahmen bei Phosphor sind mit einer Spannung von etwa 18 kV und einer Stromstärke von 10 bis 15 mA ausgeführt. Als Antikathodenmaterial wurde größtenteils elektrolytisches Kupfer verwendet; bei dem freien Element auch Aluminium. Bei den Kaliumaufnahmen ist die Röntgenröhre mit einer Spannung von etwa 25 kV und einer Stromstärke von 5 bis 10 mA betrieben worden. Die Expositionszeit betrug bei Phosphor etwa 60 und bei Kalium ungefähr 30 Minuten für die einseitige Aufnahme. Als Spaltbedeckung diente dünnes, schwarzes Carbonpapier. Wie bei den früheren Versuchen, war die Antikathode mit einem Falz versehen, in welchen die mit Substanz eingeriebene Antikathodenplatte eingeschoben wurde. Für jede neue Verbindung wurde eine neue solche Platte eingesetzt.

Die $K\beta$-Linien des Phosphors.

Die $K\beta$-Gruppe dieses Elements enthält außer der Hauptlinie β_1 nach Untersuchungen von Hjalmar[2]) und Dolejsek und Siegbahn[3]) noch eine schwächere Linie, die sie mit β_3 bezeichnen. Diese Untersuchungen sind mit Gips als Gitter ausgeführt. Außerdem gibt Hjalmar noch eine andere Linie an, die er mit β' bezeichnet. Diese Linie, die, wie Hjalmar behauptet, zwischen β_1 und β_3 liegen soll, hat er aber nicht ausmessen können. Als Substanz hat Hjalmar P_2O_5 benutzt. Als Wellenlängen der β_1- und β_3-Linien gibt Siegbahn in „Spektroskopie der Röntgenstrahlen“ die Werte 5786,1 und 5820,4 X.-E. an. Betreffs β_1 ist schon in einer der genannten Arbeiten von Lindh und dem Verfasser[4]) nachgewiesen, daß diese Linie bei rotem Phosphor und Cu-Phosphid aus zwei Komponenten β_1 und β_x besteht, während in anderen Verbindungen, wie in Phosphaten von Ca und Fe nur eine einzige Linie

[1]) Ark. f. Mat., Astron. och Fys. **18**, Nr. 14, 1924.
[2]) ZS. f. Phys. **1**, 439, 1920.
[3]) Ebenda **10**, 159, 1922.
[4]) Ark. f. Mat., Astron. och Fys. **18**, Nr. 34, 1924.

(hier mit β_{1x} bezeichnet) vorhanden ist. Die β_3-Linie kommt auf den meisten meiner Platten vor, war aber immer so schwach und diffus, daß ein Ausmessen im Komparator unmöglich gewesen ist. Ihre Lage ist deshalb nur mit dem Millimeterstab relativ zur Hauptlinie gemessen, weshalb der Fehler dieser Abstandmessung etwa 0,1 mm beträgt. Die Wellenlänge der β_3-Linie ist deshalb nur in ganzen X.-E. angegeben. Außer den Linien $\beta_1\beta_x$ bzw. β_{1x} und β_3 ist auf den Platten keine Linie sichtbar, die dem Phosphor angehört.

Schon die ersten Aufnahmen zeigten, daß auf den Platten sehr oft Linien auftraten, die anderen Elementen angehörten. Diese Linien rührten von Reflexion in höheren Ordnungen her. So zeigte zum Beispiel eine einseitige Aufnahme von Ca-Phosphat nicht weniger als acht Linien, von welchen nur zwei dem Phosphor angehörten. Um die Phosphorlinien von den übrigen in einer einfachen Weise abtrennen zu können, habe ich das obere Viertel der Kassettenöffnung mit einem 7 μ dicken Aluminiumblatt bedeckt. Dieses Blatt absorbiert vollständig Strahlen von der Wellenlänge der Phosphorlinien, während dagegen Strahlen kurzwelliger als ungefähr 5 Å.-E. durchgelassen werden. Auf einer wiederholten Aufnahme mit Ca-Phosphat als Substanz zeigte es sich auch, daß nur zwei von den acht Linien vom Aluminiumblatt abgebrochen wurden [1]).

Als Substanzen sind außer schwarzem und rotem Phosphor noch folgende Verbindungen benutzt:

Phosphide von Al, Ca und Cu,
Phosphate von Na, Al, K, Ca, Co, Cu, Zn, Sr, Sn, Ba und Bi,
Phosphite von Na, Ca, Cu, Zn und Ba,
Hypophosphite von Na, K, Ca und Ba.

Die Präparate sind teils von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Adlershof-Berlin und teils von E. Merck in Darmstadt geliefert. Mit jeder Verbindung sind außer der doppelseitigen Aufnahme noch einige Kontrollplatten hergestellt. Diese sind nur relativ aufgenommen. Unten folgt eine Beschreibung der Platten. In den Fällen, wo mehr als eine doppelseitige Aufnahme gemacht ist, ist die angegebene Wellenlänge ein Mittelwert der verschiedenen doppelseitigen Aufnahmen. In den Tabellen 1 und 2 sind die Meßresultate der β_1, β_x und β_{1x}-Linien zusammengestellt.

[1]) Die anderen sechs Linien waren Fe $K(\alpha_1)_3$, Fe $K(\alpha_2)_3$, Cu $K(\beta_1)_4$, W $L(\alpha_1)_4$, Zn $K(\alpha_1)_4$ und Zn $K(\alpha_2)_4$. Die Kupferlinie kommt von der Cu-Antikathode und die Wolframlinie von der Glühspirale, die aus W hergestellt war. Die Eisenlinien stammen von der Richthülse, die die Glühspirale umgibt. Da der Rohrkörper aus Messing hergestellt war, kommen die beiden Zinklinien wahrscheinlich von der Metallröhre selbst.

I. Das freie Element.

Schwarzer Phosphor auf Kupferantikathode.

Nummer der Platten: 152, 155, 181, 231.

Beschreibung der Platten: Die Platten zeigen ein kräftiges Linienpaar, dessen Komponenten mit β_1 und β_x bezeichnet sind. Von diesen hat die langwelligere β_1 etwas größere Intensität als die kurzwelligere β_x (Fig. 1). Die β_3-Linie, die eine noch größere Wellenlänge als β_1 haben wird, kann auf keiner der Platten wahrgenommen werden. Der Abstand der beiden β_1-Linien auf der doppelseitigen Aufnahmen ist unten mit a_1 und der Abstand der beiden β_x-Linien mit a_x bezeichnet. Alle Abstände sind in Millimeter und alle Wellenlängen in X.-Einheiten angegeben.

$a_1 = 2{,}24$ mm $\qquad a_x = 1{,}18$ mm

$\beta_1 : \lambda = 5792{,}6$ X.-E. $\qquad \beta_x : \lambda = 5779{,}8$ X.-E.

Roter Phosphor auf Kupferantikathode.

Nummer der Platten: 124, 139, 156, 157, 166, 200, 208, 214.

Beschreibung der Platten: Die Struktur ist dieselbe wie beim schwarzen Phosphor auf Cu-Antikathode, also das Linienpaar $\beta_1 \beta_x$. Keine β_3-Linie.

$a_1 = 2{,}17$ mm $\qquad a_x = 1{,}18$ mm

$\beta_1 : \lambda = 5791{,}9$ X.-E. $\qquad \beta_x : \lambda = 5779{,}8$ X.-E.

Schwarzer Phosphor auf Aluminiumantikathode.

Nummer der Platten: 180, 182, 232.

Beschreibung der Platten: Eine kräftige, breite Linie nimmt hier den Platz des Linienpaares $\beta_1 \beta_x$ ein. Die Breite dieser Linie ist auf der Platte etwa 0,6 mm. Dies entspricht 15 X.-E. In dieser Linie sind wahrscheinlich die beiden Komponenten β_1 und β_x zusammengeschmolzen. Die Linie hat nicht in ihrer ganzen Breite dieselbe Intensität, was auch aus der Photometerkurve Fig. 1 hervorgeht. Die β_3-Linie ist auch hier nicht sichtbar. Die unten angegebene Wellenlänge bezieht sich auf die Mitte der obenerwähnten breiten Linie.

$a = 1{,}57$ mm $\qquad \lambda = 5784{,}5$ X.-E.

Roter Phosphor auf Aluminiumantikathode.

Nummer der Platten: 178, 183, 234.

Beschreibung der Platten: Die Platte ist der vorhergehenden ähnlich. Doch kann man hier eine sehr schwache Andeutung der β_3-Linie wahrnehmen. Sie ist indessen unmeßbar schwach.

$a = 1{,}65$ mm $\qquad \lambda = 5785{,}4$ X.-E.

II. Phosphide.

Ca-Phosphid.

Nummer der Platten: 151, 160.

Beschreibung der Platten: Die Platte zeigt auf dem Platze des Linienpaares $\beta_1\beta_x$ nur eine einzige, zu beiden Seiten scharf begrenzte Linie. Die Breite dieser Linie ist sogar etwas kleiner als die Breite jeder der Komponenten β_1 und β_x. An der langwelligen Seite dieser Linie, β_{1x}, ist die β_3-Linie sichtbar. — Der Abstand der beiden β_{1x}-Linien auf der doppelseitigen Aufnahme ist mit a_{1x} bezeichnet und der Abstand $\beta_{1x} - \beta_3$ mit a_3.

$a_{1x} = 1{,}88$ mm $\qquad a_3 = 1{,}4$ mm

$\beta_{1x} : \lambda = 5788{,}3$ X.-E. $\qquad \beta_3 : \lambda = 5822$ X.-E.

Cu-Phosphid.

Nummer der Platten: 125, 193, 194, 195, 233.

Beschreibung der Platten: Das Linienpaar $\beta_1\beta_x$. Die β_3-Linie nicht sichtbar.

$a_1 = 2{,}25$ mm $\qquad a_x = 1{,}12$ mm

$\beta_1 : \lambda = 5792{,}9$ X.-E. $\qquad \beta_x : \lambda = 5779{,}0$ X.-E.

Al-Phosphid.

Nummer der Platten: 230, 240.

Beschreibung der Platten: Zwei Linien β_{1x} und β_3. Die β_{1x}-Linie ist der entsprechenden Linie beim Ca-Phosphid ähnlich. Sie ist indessen an den Seiten nicht so scharf begrenzt wie bei der letzgenannten Verbindung.

$a_{1x} = 1{,}85$ mm $\qquad a_3 = 1{,}4$ mm

$\beta_{1x} : \lambda = 5788{,}0$ X.-E. $\qquad \beta_3 : \lambda = 5822$ X.-E.

III. Phosphate.

Na-Phosphat.

Nummer der Platten: 150, 161, 212.

Beschreibung der Platten: Die Platte zeigt das Linienpaar $\beta_1\beta_x$, dagegen keine β_3-Linie.

$a_1 = 2{,}15$ mm $\qquad a_x = 1{,}16$ mm

$\beta_1 : \lambda = 5791{,}7$ X.-E. $\qquad \beta_x : \lambda = 5779{,}5$ X.-E.

Al-Phosphat.

Nummer der Platten: 135, 187, 188.

Beschreibung der Platten: Die Struktur ist dieselbe wie beim entsprechenden Phosphid, also die Linien β_{1x} und β_3.

$a_{1x} = 1{,}92$ mm $\qquad a_3 = 1{,}4$ mm

$\beta_{1x} : \lambda = 5788{,}9$ X.-E. $\qquad \beta_3 : \lambda = 5823$ X.-E.

K-Phosphat.

Nummer der Platten: 167, 169, 170, 171.

Beschreibung der Platten: Die Linienstruktur ist dieselbe wie beim Na-Phosphat.

$a_1 = 2{,}15$ mm $\qquad a_x = 1{,}18$ mm

$\beta_1 : \lambda = 5791{,}7$ X.-E. $\qquad \beta_x : \lambda = 5779{,}8$ X.-E.

Ca-Phosphat.

Nummer der Platten: 122, 123, 133, 136, 158, 202, 223.

Beschreibung der Platten: Eine kräftige, schmale und gegen die kontinuierliche Schwärzung der Platte scharf begrenzte Linie β_{1x}, nebst einer schwachen, diffusen β_3-Linie.

$a_{1x} = 1.86$ mm $\qquad a_3 = 1{,}5$ mm

$\beta_{1x} : \lambda = 5788{,}2$ X.-E. $\qquad \beta_3 : \lambda = 5825$ X.-E.

Co-Phosphat.

Nummer der Platten: 142, 196, 197, 198.

Beschreibung der Platten: Die beiden Linien β_{1x} und β_3.

$a_{1x} = 1{,}88$ mm $\qquad a_3 = 1{,}4$ mm

$\beta_{1x} : \lambda = 5788{,}3$ X.-E. $\qquad \beta_3 : \lambda = 5822$ X.-E.

Cu-Phosphat.

Nummer der Platten: 201, 203.

Beschreibung der Platten: Diese Platte ist der vorigen ähnlich.

$a_{1x} = 1{,}91$ mm $\qquad a_3 = 1{,}4$ mm

$\beta_{1x} : \lambda = 5788{,}7$ X.-E. $\qquad \beta_3 : \lambda = 5823$ X.-E.

Zn-Phosphat.

Nummer der Platten: 126, 190, 207, 246.

Beschreibung der Platten: Die Platte zeigt ein breites Emissionsband. Trotz vieler Aufnahmen ist es nicht gelungen, das Band in Linien aufzulösen. Die Photometerkurve in Fig. 1 zeigt, daß Intensitäts-

änderungen im Bande vorkommen. Außerdem kann man eine schwache β_3-Linie wahrnehmen. Die Lage der Mitte des Bandes ist relativ zu der gleichzeitig auf der Platte auftretenden $K\alpha_1$-Linie des Zinks bestimmt. Die $K\alpha$-Dublette dieses Elements wird nämlich vom Quarzkristall durch Reflexion in vierter Ordnung auf ungefähr dieselbe Stelle der Platte reflektiert, wie die Phosphorlinien. — Die Wellenlänge der $K\alpha_1$-Linie des Zinks ist aus Siegbahns „Spektroskopie der Röntgenstrahlen" entnommen ($\lambda = 1432{,}06$ X.-E.).

Abstand Zn K $(\alpha_1)_4$ — Mitte des Emissionsbandes $= 2{,}44$ mm

$\lambda = 5788{,}0$ X.-E.

Abstand Zn K $(\alpha_1)_4 - \beta_3 = 3{,}9$ mm.

$\beta_3 : \lambda = 5824$ X.-E.

Sr-Phosphat.

Nummer der Platten: 192, 239.

Beschreibung der Platten: Die Linienstruktur ist dieselbe wie bei den beiden Ca-Verbindungen.

$a_{1x} = 1{,}83$ mm $\qquad a_3 = 1{,}5$ mm

$\beta_{1x} : \lambda = 5787{,}8$ X.-E. $\qquad \beta_3 : \lambda = 5824$ X.-E.

Sn-Phosphat.

Nummer der Platten: 219, 220, 225, 243.

Beschreibung der Platten: Die beiden Linien β_{1x} und β_3.

$a_{1x} = 1{,}85$ mm $\qquad a_3 = 1{,}4$ mm

$\beta_{1x} : \lambda = 5788{,}0$ X.-E. $\qquad \beta_3 : \lambda = 5822$ X.-E.

Ba-Phosphat.

Nummer der Platten: 172, 241.

Beschreibung der Platten: Die Linienstruktur ist dieselbe wie bei den vorhergehenden Verbindungen mit den alkalischen Erden.

$a_{1x} = 1{,}83$ mm $\qquad a_3 = 1{,}5$ mm

$\beta_{1x} : \lambda = 5787{,}8$ X.-E. $\qquad \beta_3 : \lambda = 5824$ X.-E.

Bi-Phosphat.

Nummer der Platten: 144,204.

Beschreibung der Platten: Die beiden Linien β_{1x} und β_3.

$a_{1x} = 1{,}88$ mm $\qquad a_3 = 1{,}4$ mm

$\beta_{1x} : \lambda = 5788{,}3$ X.-E. $\qquad \beta_3 : \lambda = 5822$ X.-E.

IV. Phosphite.

Na-Phosphit.

Nummer der Platten: 145, 162.

Beschreibung der Platten: Die Linienstruktur ist dieselbe wie bei dem entsprechenden Phosphat, also das Linienpaar $\beta_1 \beta_x$. Die β_3-Linie ist nicht sichtbar.

$a_1 = 2{,}17$ mm $\qquad a_x = 1{,}17$ mm

$\beta_1 : \lambda = 5791{,}9$ X.-E. $\qquad \beta_x : \lambda = 5779{,}7$ X.-E.

Ca-Phosphit.

Nummer der Platten: 222, 224.

Beschreibung der Platten: Die Linien β_{1x} und β_3.

$a_{1x} = 1{,}86$ mm $\qquad a_3 = 1{,}4$ mm

$\beta_{1x} : \lambda = 5788{,}2$ X.-E. $\qquad \beta_3 : \lambda = 5822$ X.-E.

Cu-Phosphit.

Nummer der Platten: 216, 226, 245.

Beschreibung der Platten: Die Linienstruktur ist dieselbe wie beim Cu-Phosphat, also die Linien β_{1x} und β_3.

$a_{1x} = 1{,}85$ mm $\qquad a_3 = 1{,}5$ mm

$\beta_{1x} : \lambda = 5788{,}0$ X.-E. $\qquad \beta_3 : \lambda = 5824$ X.-E.

Zn-Phosphit.

Nummer der Platten: 227, 244.

Beschreibung der Platten: Ein breites Emissionsband wie bei dem entsprechenden Phosphat, und eine schwache β_3-Linie. Die Platte ist in derselben Weise ausgemessen wie beim Zn-Phosphat.

Abstand Zn $K(\alpha_1)_4$ — Mitte des Emissionsbandes $= 2{,}43$ mm.

$\lambda = 5787{,}8$ X.-E.

Abstand Zn $K(\alpha_1)_4$ — $\beta_3 = 3{,}9$ mm.

$\beta_3 : \lambda = 5824$ X.-E.

Ba-Phosphit.

Nummer der Platten: 229, 242.

Beschreibung der Platten: Die beiden Linien β_{1x} und β_3.

$a_{1x} = 1{,}83$ mm $\qquad a_3 = 1{,}5$ mm

$\beta_{1x} : \lambda = 5787{,}8$ X.-E. $\qquad \beta_3 : \lambda = 5824$ X.-E.

V. Hypophosphite.

Na-Hypophosphit.

Nummer der Platten: 147, 163, 164, 165.

Beschreibung der Platten: Die beiden Linien β_1 und β_x. Außerdem kann man eine äußerst schwache Andeutung der β_3-Linie sehen.

$a_1 = 2{,}15$ mm $\qquad a_x = 1{,}16$ mm

$\beta_1 : \lambda = 5791{,}7$ X.-E. $\qquad \beta_x : \lambda = 5779{,}5$ X.-E.

K-Hypophosphit.

Nummer der Platten: 148, 168.

Beschreibung der Platten: Die Platte ist der vorigen ähnlich. Auch hier ist eine sehr schwache Andeutung von β_3.

$a_1 = 2{,}17$ mm $\qquad a_x = 1{,}20$ mm

$\beta_1 : \lambda = 5791{,}9$ X.-E. $\qquad \beta_x : \lambda = 5779{,}9$ X.-E.

Ca-Hypophosphit.

Nummer der Platten: 149, 159.

Beschreibung der Platten: Die beiden Linien β_{1x} und β_3

$a_{1x} = 1{,}85$ mm $\qquad a_3 = 1{,}4$ mm

$\beta_{1x} : \lambda = 5788{,}0$ X.-E. $\qquad \beta_3 : \lambda = 5822$ X.-E.

Ba-Hypophosphit.

Nummer der Platten: 146, 173.

Beschreibung der Platten: Die Platte ist der vorigen ähnlich.

$a_{1x} = 1{,}85$ mm $\qquad a_3 = 1{,}5$ mm

$\beta_{1x} : \lambda = 5788{,}0$ X.-E. $\qquad \beta_3 : \lambda = 5824$ X.-E.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchung der $K\beta$-Linien des Phosphors.

Aus der Untersuchung geht hervor, daß die Struktur der K β-Linien sowohl von der chemischen Bindung des emittierenden Phosphoratoms als auch von dem benutzten Antikathodenmateriai abhängig ist.

Die früher als einfach betrachtete β_1-Linie besteht bei gewissen Verbindungen aus zwei Komponenten β_1 und β_x. Von diesen beiden Linien hat die langwelligere, β_1, etwas größere Intensität als die kurzwelligere β_x. Das Linienpaar $\beta_1 \beta_x$ kommt außer bei dem freien Element auf der Cu-Antikathode noch beim Cu-Phosphid und allen untersuchten Verbindungen mit Natrium und Kalium vor. Der Abstand der beiden Komponenten β_1 und β_x ist bei rotem Phosphor und in den Verbindungen

mit Na und K etwa 12 X.-E. (bei schwarzem Phosphor ist dieser Abstand etwas größer, 12,8 X.-E.). Die Variationen, die die verschiedenen Verbindungen aufweisen, liegen wahrscheinlich innerhalb der Fehlergrenzen. Der genannte Abstand beim Cu-Phosphid ist 13,9 X.-E., also etwa 2 X.-E. größer als bei den obenerwähnten Verbindungen, eine Tatsache, die man mit bloßem Auge durch Vergleichung der Platten sehen kann. Ein ähnliches Verhalten ist früher von Lindh und dem Verfasser[1]) bei Chlor konstatiert. Bei $CuCl_2$ war der Abstand der beiden Linien β_1 und β'' etwa 3 X.-E. größer als bei den übrigen Chlorverbindungen.

Bei den untersuchten Verbindungen mit den alkalischen Erden Calcium, Barium und Strontium, weiter in den Verbindungen mit Aluminium, Kobalt, Kupfer (Cu-Phosphid ausgenommen), Zinn und Wismut kommt auf dem Platz des Linienpaares $\beta_1\beta_x$ nur eine einzige Linie, β_{1x}, vor. Die Breite dieser Linie ist ungefähr dieselbe wie die Breite jeder der Komponenten β_1 und β_x. Bei den genannten Verbindungen mit den alkalischen Erden, die alle eine scharfe, wohldefinierte β_{1x}-Linie geben, ist die Breite dieser Linie sogar kleiner als diejenige der Komponenten in dem Linienpaar $\beta_1\beta_x$.

In den beiden Verbindungen mit Zink nimmt ein Emissionsband, dessen Breite von derselben Größenordnung ist wie der Abstand der beiden Komponenten in dem Linienpaar $\beta_1\beta_x$, den Platz dieser beiden Linien ein. Dieselbe Linienstruktur kommt auch bei dem freien Element auf Aluminiumantikathode vor.

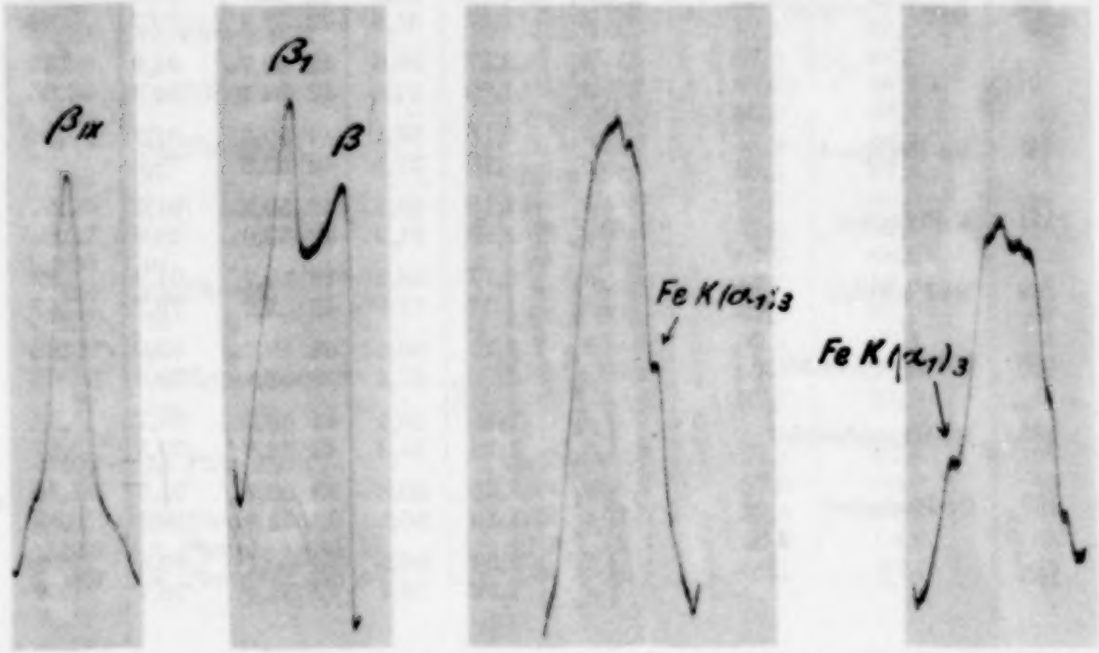
Außer den genannten Linien kommt auf mehreren der Platten noch die β_3-Linie vor. Diese Linie ist indessen immer sehr schwach und diffus. Bei den Verbindungen, die das Linienpaar $\beta_1\beta_x$ aufweisen, kann man diese Linie manchmal nicht sehen, in ein paar Fällen kommt sie aber doch vor, ist indessen unmeßbar schwach. Bei den Verbindungen, die die β_{1x}-Linie geben, ist die β_3-Linie schärfer und hier war es auch möglich, ihren Abstand von der β_{1x}-Linie mit dem Millimeterstab auszumessen.

Daß die $K\beta$-Linien von der chemischen Bindung des Phosphoratoms beeinflußt werden, kann man wohl nicht in Abrede stellen. Etwas Bestimmtes über diesen Einfluß zu sagen, ist dagegen hier wie bei Schwefel nicht leicht. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die benutzten Substanzen wegen der hohen Temperatur des Brennflecks eine chemische

[1]) Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **18**, Nr. 35, 1924.

Umwandlung erleiden. Auch ist es nicht ausgeschlossen, daß chemische Reaktionen zwischen Substanz und Antikathode eintreten.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Meßergebnisse der β_1, β_x und β_{1x}-Linien zusammengestellt. Tabelle 1 enthält das Linienpaar $\beta_1\beta_x$ und



Ca-Phosphid auf Cu-Antikathode | Schw. Phosphor auf Cu-Antikathode | Schw. Phosphor auf Al-Antikathode | Zn-Phosphat auf Cu-Antikathode

Fig. 1.

Tabelle 2 die β_{1x}-Linie. In Fig. 1 sind einige Photometerkurven reproduziert. In den Tabellen sind folgende Bezeichnungen benutzt:

Δ bezeichnet den totalen Drehungswinkel der Kassette,

a den Abstand zwischen den Spektrallinien in Millimetern bei den doppelseitigen Aufnahmen bzw. den Abstand zwischen Spektrallinie und Referenzlinie bei den relativen Aufnahmen,

$\Delta\varphi$ den a entsprechenden Winkelwert,

φ den gesuchten Glanzwinkel,

λ die Wellenlänge in X.-E.,

ν die Frequenzzahl,

R die Rydbergsche Konstante ($\log R = 5{,}0403650$).

Tabelle 1. (Linien: β_1 und β_x). $A = 171°00'$.

Platte	Präparat	Linie	a	$\Delta\varphi$	φ	λ	ν/R
155	Schwarzer Phosphor	β_1	2,24	60,5′	43°00,1′	5792,6	157,31
		β_x	1,18	31,9	42 53,0	79,8	,66
156	Roter Phosphor	β_1	2,17	58,6	42 59,7	91,9	,33
		β_x	1,17	31,6	42 52,9	79,7	,66
157	„ „	β_1	2,17	58,6	42 59,7	91,9	,33
		β_x	1,20	32,4	42 53,1	79,9	,65
161	Na-Phosphat	β_1	2,15	58,1	42 59,5	91,7	,34
		β_x	1,16	31,3	42 52,8	79,5	,67
171	K-Phosphat	β_1	2,15	58,1	42 59,5	91,7	,34
		β_x	1,18	31,9	42 53,0	79,8	,66
162	Na-Phosphit	β_1	2,17	58,6	42 59,7	91,9	,33
		β_x	1,17	31,6	42 52,9	79,7	,66
168	K-Hypophosphit	β_1	2,17	58,6	42 59,7	91,9	,33
		β_x	1,20	32,4	42 53,1	79,9	,65
165	Na-Hypophosphit	β_1	2,15	58,1	42 59,5	91,7	,34
		β_x	1,16	31,3	42 52,8	79,5	,67
193	Cu-Phosphid	β_1	2,25	60,8	43 00,2	92,9	,30
		β_x	1,13	30,5	42 52,6	79,1	,68
195	„ „	β_1	2,24	60,5	43 00,1	92,6	,31
		β_x	1,10	29,7	42 52,4	78,7	,69

Die $K\beta$-Linien des Kaliums.

Die $K\beta$-Gruppe dieses Elements enthält außer der Hauptlinie β_1 nach den Untersuchungen Hjalmars noch zwei schwächere Linien, die er mit β'' und β_2 bezeichnet. Diese beiden Linien sind kurzwelliger als β_1. Die Wellenlänge der β_1-Linie hat Hjalmar[1]) zu 3446,38 X.-E. bestimmt. Neuere Messungen von Siegbahn und Dolejsek[2]) mit einem anderen Spektrographen haben den Wert 3446,80 X.-E. gegeben. Die Wellenlängen der anderen beiden Linien hat Hjalmar für β'' zu 3442,70 X.-E. und für β_2 zu 3434,(6) X.-E.[3]) ermittelt. Als Substanz hat Hjalmar bei seinen Aufnahmen KCl benutzt. Die Kβ''-Linie hat Hjalmar auch bei Chlor durch Verwendung von KCl als Substanz konstatiert. Bei diesem Element ist in einer der erwähnten Arbeiten von Lindh und dem Verfasser[4]) gezeigt, daß die Struktur des Linien-

[1]) ZS. f. Phys. **1**, 439, 1920.
[2]) Ebenda **10**, 159, 1922.
[3]) Ebenda **7**, 341, 1921.
[4]) Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **18**, Nr. 35, 1924.

Tabelle 2 (Linie: $\beta_{1\,x}$) $A = 171^0 00'$.

Platte	Präparate	a	$\Delta\varphi$	φ	λ	ν/R
235	Al-Phosphid	1,85	50,0′	42°57,5′	5788,0	157,44
160	Ca- „	1,88	50,8	57,7	88,3	,43
135	Al-Phosphat	1,92	51,8	58,0	88,9	,41
188	„ „	1,92	51,8	58,0	88,9	,41
133	Ca-Phosphat	1,85	50,0	57,5	88,0	,44
158	„ „	1,87	50,5	57,6	88,2	,43
196	Co-Phosphat	1,86	50,2	57,6	88,2	,43
198	„ „	1,89	51,0	57,8	88,6	,42
203	Cu-Phosphat	1,91	51,6	57,9	88,7	,42
192	Sr- „	1,83	49,4	57,4	87,8	,44
225	Sn- „	1,85	50,0	57,5	88,0	,44
172	Ba- „	1,83	49,4	57,4	87,8	,44
204	Bi- „	1,88	50,8	57,7	88,3	,43
224	Ca-Phosphit	1,86	50,2	57,6	88,2	,43
226	Cu- „	1,85	50,0	57,5	88,0	,44
229	Ba- „	1,83	49,4	57,4	87,8	,44
159	Ca-Hypophosphit	1,85	50,0	57,5	88,0	,44
173	Ba- „	1,85	50,0	57,5	88,0	,44
207	Zn-Phosphat	2,43	32,8	57,4	87,8	,44
126	„ „	2,44	32,9	57,5	88,0	,44
227	Zn-Phosphit	2,43	32,8	57,4	87,8	,44
182	S. Phosphor auf Al . . .	1,57	42,4	55,6	84,5	,53
183	R. Phosphor auf Al . . .	1,65	44,6	56,1	85,4	,51

paares $\beta_1\beta''$ einen deutlichen Einfluß von der chemischen Bindung erfährt. In einigen Verbindungen, wie $NaCl$, $CaCl_2$ und $CuCl_2$ kamen beide Linien getrennt vor, in anderen dagegen, wie $LiCl$, $FeCl_3$ und $ZnCl_2$, wurde nur eine einzige Linie erhalten, die etwas breiter war als die einfache β_1-Linie.

Wie früher erwähnt, habe ich auch die $K\beta$-Gruppe des Kaliums aufgenommen. Als Substanzen sind die folgenden Verbindungen benutzt: KCl, KBr, K_3PO_4, $KClO_3$, $KClO_4$, $K_2S_2O_8$, K_2SiO_3, K_2TiF_6, $K_2Cr_2O_7$, $K_3(CN)_6Fe$, $KMnO_4$ und KCN. Auf sämtlichen Platten kommen beide Linien β_1 und β'' vor. Außerdem kann man auf einigen der Platten noch eine winzige Spur einer Linie sehen, die Hjalmars β_2-Linie entspricht. Der Abstand zwischen dieser Linie und β'' scheint ungefähr zweimal so groß zu sein wie der Abstand zwischen β'' und β_1. Dies entspricht einer Wellenlänge $\lambda = 3435$ X.-E. Hjalmar gibt den Wert 3434,(6) X.-E. an.

In Tabelle 3 und 4 sind die Meßergebnisse zusammengestellt. Sowohl β_1 als auch β'' ist doppelseitig aufgenommen, wobei Kalkspat als

Gitter benutzt wurde. Die Bezeichnungen in den Tabellen sind dieselben wie in Tabelle 1 und 2.

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, liegen die a-Werte der β_1-Linie zwischen 1,592 und 1,604 mm. Da der a-Wert einer gewissen Verbindung wahrscheinlich mit einem Fehler von etwa $\pm$ 0,005 mm bekannt ist, sind mit großer Wahrscheinlichkeit die Wellenlängen aller β_1-Linien innerhalb der Fehlergrenzen dieselben. Das gilt auch für die β''-Linie. Die a-Werte liegen freilich hier innerhalb eines Gebiets von 0,018 mm, aber die Meßgenauigkeit ist hier auch kleiner, da die β''-Linie beträchtlich schwächer ist als die β_1-Linie. Zusammenfassend kann man also sagen: Nach den benutzten zwölf Verbindungen zu urteilen und mit der hier erreichbaren Meßgenauigkeit, kann man weder in der Struktur der β-Linien des Kaliums noch in ihrer Lage einen Einfluß der chemischen Bindung

Tabelle 3. Kalium $K\beta_1$. $A = 138^0 00'$.

Platte	Präparat	a	$\Delta\varphi$	φ	λ	ν/R
12	KCl	1,592	42′ 59″	34° 40′ 44,8″	3446,92	264,365
14	KBr	1,604	43 18	49,5	7,04	,356
18	K_3PO_4	1,593	1	45,3	6,93	,364
19	$KClO_3$	1,594	2	45,5	6,94	,363
22	$KClO_4$	1,600	12	48,0	7,00	,359
21	$K_2S_2O_8$	1,603	17	49,3	7,03	,357
16	K_2SiO_3	1,603	17	49,3	7,03	,357
23	K_2TiF_6	1,604	18	49,5	7,04	,356
24	$K_2Cr_2O_7$	1,599	10	47,5	6,99	,360
25	$K_3(CN)_6Fe$	1,602	15	48,8	7,02	,357
26	$KMnO_4$	1,597	7	46,8	6,97	,361
27	KCN	1,600	12	48,0	7,00	,359

Tabelle 4. Kalium $K\beta''$. $A = 138^0 00'$.

Platte	Präparat	a	$\Delta\varphi$	φ	λ	ν/R
12	KCl	1,200	32′ 24″	34° 38′ 6,0″	3443,09	264,659
14	KBr	1,192	11	2,8	3,01	,665
18	K_3PO_4	1,190	8	2,0	2,99	,667
19	$KClO_3$	1,201	26	6,5	3,10	,658
22	$KClO_4$	1,203	29	7,3	3,12	,657
21	$K_2S_2O_8$	1,204	30	7,5	3,12	,657
16	K_2SiO_3	1,205	32	8,0	3,14	,655
23	K_2TiF_6	1,207	35	8,8	3,15	,654
24	$K_2Cr_2O_7$	1,191	9	2,3	3,00	,666
25	$K_3(CN)_6Fe$	1,192	11	2,8	3,01	,665
26	$KMnO_4$	1,208	37	9,3	3,17	,653
27	KCN	1,207	35	8,8	3,15	,654

entdecken. Für die β_1-Linie ergibt sich als Mittelwert der zwölf untersuchten Verbindungen der Wert $\lambda = 3446{,}99$ X.-E. und für die β''-Linie $\lambda = 3443{,}09$ X.-E.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, dem diensttuenden Direktor des Instituts, Herr Privatdozenten Dr. A. E. Lindh, auf dessen Anregung ich diese Untersuchung ausgeführt habe, herzlich zu danken. Ich bin ihm vielen Dank schuldig für das große Interesse, mit dem er immer meine Arbeiten verfolgt hat, und für die vielen wertvollen Ratschläge und Auskünfte, die ich während meiner Tätigkeit im hiesigen Institut von ihm erhalten habe.

Lund, Fysiska institutionen, Mai 1925.

Die mechanischen Gleichungen im elektromagnetischen Felde.

Von **Ernst Reichenbächer** in Wilhelmshaven.

(Eingegangen am 27. Juli 1925.)

Die mechanischen Wirkungen des elektromagnetischen Feldes werden auf doppelte Weise abgeleitet: einmal aus der Annahme, daß die elektromagnetische Kraft gleich der Divergenz des elektromagnetischen Energietensors ist, in Verbindung mit der Newtonschen Gleichung Kraft = Masse × Beschleunigung, das andere Mal aus einer Erweiterung des Einsteinschen Prinzips der Punktbewegung in einer geodätischen Linie. Übereinstimmung zwischen beiden Ergebnissen wird erzielt, wenn man in der Oberfläche der Elektronen den Vektor der elektromagnetischen Dichte proportional dem Geschwindigkeitsvektor annimmt. Die Erweiterung des Prinzips der geodätischen Linie führt zum Weylschen Ansatz für die Weltfunktion.

Einleitung. In der Weltgeometrie, d. h. in der geometrischen Deutung des Weltgeschehens, die sich aus der Relativitätstheorie entwickelt hat, werden zwei Minimalprinzipien benutzt, nämlich das Hamiltonsche der kleinsten Wirkung, wobei als Wirkungsgröße nach Mie die sogenannte Weltfunktion auftritt, und das Einsteinsche Äquivalenzprinzip, das der kräftefreien Punktbewegung die geodätische Weltlinie vorschreibt. Dabei wird nach eben diesem Prinzip die Schwere aus der Reihe der Kräfte gestrichen, die sich demnach in letzter Linie auf die elektromagnetischen reduzieren müssen. Sie bringen eine Abweichung der Punktbewegung von der geodätischen Linie hervor, die sich in der geodätischen Krümmung der Weltlinie ausdrückt, die ihrerseits als Ersatz des Begriffes Beschleunigung zu gelten hat. Kraft und Beschleunigung, die man herkömmlicherweise als in der Beziehung von Ursache und Wirkung zueinander stehend auffaßt, befinden sich im einfachsten funktionalen Zusammenhang, dem der Proportionalität, zueinander. Der Proportionalitätsfaktor, den wir als Masse bezeichnen, ist im einfachsten Falle, in dem die Kraft auf ein isoliertes Elektron oder Proton wirkt, in dieser Auffassung eine einfache Zahl, die sich aus den Einheiten des Maßsystems ergibt und wenigstens für eine Art dieser Elementarkörper gleich 1 gemacht werden könnte[1]). Sie ist im Gegensatz zur speziellen Relativitäts-

[1]) Es ist interessant zu sehen, daß Weyl (Raum, Zeit, Materie, 4. Aufl., S. 273 ff.) ebenfalls zur Forderung der Massenkonstanz kommt, obwohl er die mechanischen Gleichungen ganz anders, nämlich auf die Erhaltungssätze von Energie und Impuls gründet, wobei dann die Masse ähnlich wie die Ladung zum Fluß des Feldvektors durch die das Teilchen umhüllende Oberfläche wird. Er

theorie von der Geschwindigkeit unabhängig, weil die Beschleunigung nicht auf irgend eine Systemzeit, sondern als geodätische Krümmung auf die Bogenlänge der Weltlinie, d. h. die Eigenzeit, bezogen wird, und daher im üblichen Maßsystem gleich der Ruhmasse des betreffenden Elementarkörpers. Für einen solchen behält also das Newtonsche Gesetz

$$\text{Kraft} = \text{Masse} \times \text{Beschleunigung},$$

seine Geltung. Ist dagegen der beeinflußte Körper nicht elementar, sondern zusammengesetzt, so treten zwischen seinen einzelnen Elementarteilen innere Kräfte auf, die die Wirkung der äußeren modifizieren. Von einer Ruhmasse kann nur noch im relativen Sinne geredet werden, wenn nämlich die Einzelteile ihre gegenseitige Lage nicht ändern, und eine solche Masse muß je nach der Anzahl, der Art und der Anordnung dieser Teile für verschiedene Körper verschieden ausfallen. Das Newtonsche Gesetz behält nur eine durchschnittliche Gültigkeit.

Bei dieser Grundlegung der Physik müssen zwei Mängel in die Augen fallen. Der erste besteht in der Beziehung auf zwei voneinander unabhängige Prinzipien, das der Wirkung und das der Äquivalenz, und der zweite in der verschiedenen Art der Betrachtungsweise der Schwere und der elektromagnetischen Kräfte. Wenn, wie wir guten Grund haben zu glauben, das ganze Weltgeschehen, soweit es in der Wirkung des Feldes auf die Materie beruht, in Schwere und Elektromagnetismus restlos aufgeht, ist eine solche verschiedenartige Wertung beider nicht angebracht, wie ja auch Weyl die mechanischen Gleichungen auf ganz andere Grundlage stellt, wobei aber meines Erachtens das Äquivalenzprinzip etwas zu kurz kommt[1]); man kann auch so zu seinen Ergebnissen kommen, daß man das Einsteinsche Prinzip der geodätischen Linie so erweitert, daß es die elektrischen Wirkungen mit umfaßt; der so erweiterte Grundsatz muß dann in funktionellem Zusammenhang mit dem Hamilton-Mieschen Wirkungsprinzip stehen.

Eine solche Synthese soll im folgenden versucht werden.

I. Teil. Die elektromagnetische Kraft P, die die Beschleunigung b hervorbringt und nach Newton mit ihr in der Beziehung

$$P = m \cdot b \qquad (1)$$

---

muß aber bei dieser Begründung mit in Kauf nehmen, daß wenigstens die Dichten von Energie und Impuls nur Pseudotensoren, also ohne physikalische Bedeutung, sind, und daß bei der Herleitung wesentliche Vereinfachungen nötig werden, indem im Außenraum die kosmologischen Glieder und das Quadrat des Feldvektors vernachlässigt werden.

[1]) Vgl. die vorige Anmerkung.

stehen soll, ist wie diese ein Vierervektor, so daß in der Gleichung (1) eigentlich vier enthalten sind. Deshalb soll sie lieber in der Gestalt

$$P_\sigma = m b_\sigma \tag{1'}$$

geschrieben werden, wobei σ die Werte 0 bis 3 annehmen kann. Die Beschleunigung b wird nun ohne weiteres durch die geodätische Krümmung auszudrücken sein:

$$b_\sigma = \frac{d g_{\sigma\tau} \dfrac{dx^\tau}{ds}}{ds} - \frac{1}{2} \frac{\partial g_{\varkappa\lambda}}{\partial x^\sigma} \frac{dx^\varkappa}{ds} \frac{dx^\lambda}{ds} = g_{\sigma\tau} \left[\frac{d^2 x^\tau}{ds^2} + \begin{Bmatrix} \varkappa\lambda \\ \tau \end{Bmatrix} \frac{dx^\varkappa}{ds} \frac{dx^\lambda}{ds} \right]. \tag{2}$$

Doch dieser Vektor ist nicht eichinvariant, ja er besitzt nicht einmal ein einheitliches Eichgewicht, weshalb er auch von Weyl nicht berücksichtigt wird. Diesem Mangel kann aber durch Einführung eines sogenannten Eichskalars $\mathfrak{a}$ abgeholfen werden, der sich bei Umeichung proportional mit den Quadraten der Strecken in jedem Weltpunkt verändert. Das Quadrat $1/\mathfrak{F}$ des Weylschen Krümmungsradius der Mannigfaltigkeit ist z. B. ein solcher Skalar $\mathfrak{a}$, aber ebenso alle anderen vom Eichgewicht $+1$. Unter Berücksichtigung der Eichung geht Gleichung 2, wie im Anhang gezeigt wird, über in

$$b_\sigma = \mathfrak{a}^{-2} \left[\frac{d g_{\sigma\tau} \dfrac{dx^\tau}{ds}}{ds} - \frac{1}{2} \frac{\partial g_{\varkappa\lambda}}{\partial x^\sigma} \frac{dx^\varkappa}{ds} \frac{dx^\lambda}{ds} - \frac{1}{2} g_{\sigma\tau} \frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa} \frac{dx^\varkappa}{ds} \frac{dx^\tau}{ds} + \frac{1}{2} \frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\sigma} \right] \tag{3}$$

Die Kraft P hängt davon ab, wie man sie definiert. Gewöhnlich wird sie als Divergenz des elektromagnetischen Energietensors

$$S_\tau^\sigma = -\left(f_{\mu\tau} h^{\mu\sigma} - \tfrac{1}{4} g_\tau^\sigma (\mathfrak{f}\mathfrak{h})\right) \tag{4}$$

angesehen [1]). Dafür, daß dieser Tensor eine solche ausgezeichnete Stellung

---

[1]) $f_{\mu\tau}$ ist der elektromagnetische Feldvektor, in meinen Arbeiten stets

$$\frac{\partial g_\tau}{\partial x^\mu} - \frac{\partial g_\mu}{\partial x^\tau},$$

$h^{\mu\sigma}$ der Verschiebungsvektor, der die Gestalt

$$\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{f}^2} \cdot f^{\mu\sigma} + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)} \cdot f^{*\mu\sigma}$$

hat, wenn die Weltfunktion $\mathfrak{W}$ nur von dem Krümmungsskalar $\mathfrak{F}$ und den beiden elektromagnetischen Skalaren $\mathfrak{f}^2 = f_{\sigma\tau} f^{\sigma\tau}$ und $(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*) = f^*_{\sigma\tau} f^{\sigma\tau}$ abhängt. $f^*_{\sigma\tau}$ ist der zu $f_{\sigma\tau}$ duale Vektor, der aus ihm durch die Gleichungen $f^*_{01} = \sqrt{G} \cdot f^{23}$ usw. erhalten wird; $g_\tau^\sigma = 1$ für $\sigma = \tau$, $= 0$ für $\sigma \neq \tau$, und $(\mathfrak{f}\mathfrak{h})$ ist das skalare Produkt

$$f_{\sigma\tau} h^{\sigma\tau} = \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{f}^2} \cdot \mathfrak{f}^2 + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)} \cdot (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*).$$

für die Definition der elektromagnetischen Kraft verdient, kann man anführen, daß, wenn die Weltfunktion, wie es die Eichinvarianz ihres Integrals verlangt, das Gewicht -2 erhält, dieser Tensor dasjenige Glied in den Gravitationsgleichungen darstellt, das von dem Skalar $\mathfrak{f}^2$ in der Weltfunktion herrührt und daher allein den Faktor $\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{f}^2}$ enthält [1]).

Nimmt man nun von S_τ^σ die Divergenz, so erhält man (s. Anhang) den Ausdruck

$$P_\sigma = \mathrm{Div}_\tau S_\sigma^\tau = f_{\sigma\lambda}\varrho^\lambda - \frac{\mathfrak{F}^2}{8}\frac{\partial}{\partial x^\sigma}\left(\frac{1}{\mathfrak{F}}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}\right). \tag{5}$$

Hierin ist ϱ^λ die Elektrizitätsdichte, die sich aus der Gleichung

$$\mathrm{Div}_\varkappa h^{\varkappa\lambda} = -\varrho^\lambda \text{ [2])} \tag{6}$$

ergibt. Die Gleichung (5) stimmt mit dem üblichen Ansatz für die elektromagnetische Kraft überein, wenn $\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}^2}$ konstant gesetzt wird. Das ist unabhängig von jeder Eichung zu verstehen; es muß also $\mathfrak{W}$ eine lineare Funktion von $\mathfrak{F}^2$ sein, was ja auch zu seinem Eichgewicht -2 paßt. P_σ bekommt aber gleichzeitig mit ϱ^λ auch das Eichgewicht -2, und daher mußte in b_σ der Faktor $\mathfrak{a}^{-2}$ aufgenommen werden, wenn m eine von der Eichung unabhängige Konstante darstellen soll. Setzt man die gefundenen Werte in die Gleichung (1) ein, so erhält man

$$f_{\sigma\lambda}\varrho^\lambda - \frac{\mathfrak{F}^2}{8}\frac{\partial}{\partial x^\sigma}\left(\frac{1}{\mathfrak{F}}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}\right)$$
$$= m\mathfrak{a}^{-2}\left[\frac{d\, g_{\sigma\tau}\dfrac{dx^\tau}{ds}}{ds} - \frac{1}{2}\frac{\partial g_{\varkappa\lambda}}{\partial x^\sigma}\frac{dx^\varkappa}{ds}\frac{dx^\lambda}{ds} - \frac{1}{2}g_{\sigma\tau}\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa}\frac{dx^\varkappa}{ds}\frac{dx^\tau}{ds} + \frac{1}{2}\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x_\sigma}\right] \tag{7}$$

Um hieraus die übliche Gestalt der mechanischen Gleichungen zu erhalten, wäre nicht nur $\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}^2}$ konstant, sondern auch der Eichskalar $\mathfrak{a}$ gleich 1 zu setzen.

Über die Reellitätsverhältnisse wäre noch folgendes hinzuzufügen: Alle Komponenten von Vektorenmit dem Zeiger 0 sind imaginär, desgleichen von Tensoren höheren Ranges, wenn einer der Zeiger (oder eine ungerade Anzahl von ihnen) gleich 0 ist. Die zu den Vektoren gehörenden Skalare $\sqrt{g_{\mu\nu}A^\mu A^\nu}$ werden imaginär, wenn die Vektoren zeitartige Richtung haben,

[1]) Vgl. meine Arbeit: Die Eichinvarianz des Wirkungsintegrals usw. ZS. f. Phys. **22**, 157, 1924, Gl. (6) S. 163 u. Gl. (8) S. 164.

[2]) A. a. O. S. 162, Gl. (3).

reell bei raumartiger Richtung; entsprechendes gilt für Tensoren höheren Ranges. Die reellen Komponenten des Fundamentaltensors, auch g_{00}, sind sämtlich positiv, desgleichen die Determinante G.

Eine Ausnahme von dieser Regel bildet der Volumentensor vierten Ranges $\sqrt{G}$, der reell ist, obwohl ihm alle vier Zeiger je einmal zukommen, und infolgedessen die mit ihm gebildeten Tensoren, z. B. der duale Tensor f^*, der reell ist, wenn er einen Zeiger 0 hat, imaginär, wenn er keinen besitzt[1]). Infolge dessen ist auch der Skalar (ff^*) imaginär, während f^2 reell und negativ ist.

II. Teil. Nun gelangt man zu ganz ähnlich wie Nummer 7 gebauten Gleichungen auf folgendem Wege. Einen Ersatz für das Einsteinsche Prinzip der geodätischen Linien bildet das alte Substanzwirkungsgesetz der Maxwell-Lorentzschen Theorie[2]), allerdings mit den Abweichungen, daß von einer Berücksichtigung der Feldwirkung in diesem Zusammenhang keine Rede mehr sein kann, und daß statt der Integrale über Massen- und Ladungselemente die Konstanten der Elementarmasse und Ladung gesetzt werden. Dieser Ersatz der Integrale durch die Konstanten, deren Verhältnis bei passender Wahl der Maßeinheiten gleich 1 gemacht werden könnte, verhindert wie in der Weylschen Theorie einen Rückfall in die Substanzvorstellung[3]).

Es muß also anstatt $\delta \int ds$ wie bei Einstein die Summe

$$\delta [e \int \varphi_\varkappa dx^\varkappa + m \int ds]$$

verschwinden. Wegen der Eichinvarianz aber muß zu $\varphi_\varkappa$ der Summand

$$\frac{\partial \lg a}{\partial x^\varkappa}\text{[4])},$$

---

[1]) Um diese Ausnahme zu vermeiden, müßte man $\sqrt{G}$ durch $\sqrt{-G}$ erstezen, was an sich wohl möglich ist.

[2]) Vgl. H. Weyl, Raum, Zeit, Materie, 4. Aufl., S. 194 f.

[3]) Vgl. H. Weyl, a. a. O. S. 275 u. 279.

[4]) Die Möglichkeit, $\varphi_\varkappa$ durch Hinzufügen von

$$\frac{\partial \lg a}{\partial x^\varkappa}$$

zu einer eichinvarianten Größe zu machen, die in der Weylschen Theorie der Streckenverschiebung, von der hier ausdrücklich abgesehen werden soll, ohne weiteres gegeben war, muß hier dadurch begründet werden, daß zunächst das Potential φ nur soweit festgelegt ist, daß ihm noch der Gradient eines beliebigen Skalars hinzugefügt werden kann. Daß man diesen gerade gleich $\lg a$ wählt, geschieht erstens wegen der Dimensionslosigkeit des Logarithmus, und zweitens kann man nun einen eichinvarianten Krümmungstensor erhalten, in dem der Eich-

zu ds der Faktor $\mathfrak{a}^{-\frac{1}{2}}$ hinzutreten. Demnach lautet die Formel für das Maxwell-Lorentzsche Wirkungsprinzip

$$\delta\left[e\int\left(\varphi_\varkappa+\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa}\right)+m\int\sqrt{\frac{g_{\mu\nu}}{\mathfrak{a}}dx^\mu dx^\nu}\right]=0. \tag{8}$$

Behandelt man diesen Ausdruck nach bekanntem Verfahren[1]), so erhält man (vgl. Anhang) die Gleichung

$$e f_{\lambda\varkappa}\frac{dx^\varkappa}{ds}$$

$$=\frac{m}{\sqrt{\mathfrak{a}}}\left[\frac{d g_{\mu\lambda}\frac{dx^\mu}{ds}}{ds}-\frac{1}{2}\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\lambda}\frac{dx^\mu}{ds}\frac{dx^\nu}{ds}-\frac{1}{2}g_{\mu\lambda}\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x_\varkappa}\frac{dx^\varkappa}{ds}\frac{dx^\mu}{ds}+\frac{1}{2}\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\lambda}\right][2]). \tag{9}$$

Wie man sieht, herrscht völlige Übereinstimmung zwischen den Gleichungen (7) und (9), wenn nur, wie schon oben erwähnt,

$$\frac{1}{\mathfrak{F}}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}=2\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}^2}$$

konstant angenommen[3]) und

$$\mathfrak{a}^{-\frac{3}{2}}e\frac{dx^\varkappa}{ds}=\varrho^\varkappa$$

gesetzt wird. Obwohl diese Gleichung mit der Anschauung der alten Substanztheorie übereinstimmt, daß die Elektrizitätsdichte $\varrho^\varkappa$ proportional dem Geschwindigkeitsvektor $\frac{dx^\varkappa}{ds}$ ist, besagt sie doch hier weiter nichts,

---

skalar $\mathfrak{a}$ nicht mehr auftritt (vgl. Anhang). Nach Gleichung (5) in meiner erwähnten Arbeit (a. a. O. S. 162) könnte übrigens

$$\varphi_\varkappa+\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa}$$

durch $-\frac{4}{3}\mathfrak{a}\varrho_\varkappa$ ersetzt werden, wenn $\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}$, das ja bis auf einen konstanten Faktor mit $\mathfrak{F}$ übereinstimmen soll, proportional $1/\mathfrak{a}$ gesetzt wird.

[1]) Vgl. z. B. A. Einstein, Ann. d. Phys. **49**, 791, 1916.

[2]) H. Weyl, a. a. O. S. 279, Gl. (94), leitet aus seinen so ganz anderen Voraussetzungen dieselbe Gleichung her, in der nur $\mathfrak{a}$ gleich 1 gesetzt und das Vorzeichen von $f_{\lambda\varkappa}$ infolge Weyls von meiner abweichenden Definition geändert ist. (Bei Weyl ist $f_{\lambda\varkappa}=\frac{\partial \varphi_\lambda}{\partial x^\varkappa}-\frac{\partial \varphi_\varkappa}{\partial x^\lambda}$.)

[3]) Von dieser Bedingung könnte man sich freimachen, wenn man die Definition des Tensors S_σ^τ änderte, wovon aber abgesehen werden soll.

als daß der Vektor $\varrho^\varkappa$ und mit ihm

$$\varphi^\varkappa + g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\lambda}$$

die Richtung der Weltröhre der das Feld erzeugenden Singularität besitzen, was besonders bei der Annahme eines konstanten $\mathfrak{a}$ ganz plausibel erscheint.

Die Annahme, daß für den Weltfaden des Elektrons

$$\varrho^\varkappa = \mathfrak{a}^{-\frac{3}{2}} e \frac{dx^\varkappa}{ds} \tag{10}$$

sein soll, bestätigt sich aufs beste, wenn man von ihr ausgehend $\varphi_\varkappa$ durch $g_{\varkappa\mu}\frac{dx^\mu}{ds}$ ausdrückt, $f_{\lambda\varkappa}$ bildet und in $e f_{\lambda\varkappa}\frac{dx^\varkappa}{ds}$ einsetzt. Man erhält dann

$$\begin{aligned} & e f_{\lambda\varkappa}\frac{dx^\varkappa}{ds} \\ &= \frac{4}{3\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}} \cdot e^2 \mathfrak{a}^{-\frac{3}{2}} \left[\frac{d g_{\lambda\mu}\frac{dx^\mu}{ds}}{ds} - \frac{1}{2}\frac{\partial g_{\varkappa\mu}}{\partial x^\lambda}\frac{dx^\varkappa}{ds}\frac{dx^\mu}{ds} - \frac{1}{2} g_{\lambda\mu}\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa}\frac{dx^\varkappa}{ds}\frac{dx^\mu}{ds} \right. \\ & \left. + \frac{1}{2}\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\lambda} - g_{\lambda\mu}\frac{\partial \lg\left(\mathfrak{a}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}\right)}{\partial x^\varkappa}\frac{dx^\varkappa}{ds}\frac{dx^\mu}{ds} + \frac{\partial \lg\left(\mathfrak{a}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}\right)}{\partial x^\lambda} \right]. \end{aligned} \tag{11}$$

Die Gleichung (9) ist also durch die Annahme 10 identisch erfüllt, wenn man, wie oben schon geschehen, $\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}$ oder $\mathfrak{F}$ proportional $\frac{1}{\mathfrak{a}}$ annimmt und außerdem

$$\frac{m}{\sqrt{\mathfrak{a}}} = \frac{4}{3\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}}} e^2 \mathfrak{a}^{-\frac{3}{2}} = k \cdot \frac{4}{3} e^2 \sqrt{\mathfrak{F}} \tag{12}$$

setzt, worin k eine Konstante ist. Ebenso ist natürlich auch Gleichung (7) identisch erfüllt.

Die hier auftretenden Konstanten m und e sind nicht ohne weiteres als Masse und Ladung im üblichen Sinne anzusehen, sondern die Masse wird nach Gleichung (9) durch $\frac{m}{\sqrt{\mathfrak{a}}}$ wiedergegeben, während die von uns benutzte Konstante e nach Gleichung (10) einen imaginären Wert hat, demnach nur ie als Ladung im üblichen Sinne angesehen werden könnte. Es ergibt sich aber Gleichung (12) wenigstens in den Dimensionen richtig,

da $\sqrt{\mathfrak{F}}$ eine reziproke Länge ist. Sie stellt aber die Beziehung zwischen Masse und Ladung im kosmischen Maßsystem dar und wird erst bestimmt, wenn k durch Wahl der Weltfunktion und des Eichskalars $\mathfrak{a}$ festgelegt ist.

III. Teil. Weil nun in unserer Theorie an die Stelle von $\delta\int ds = 0$ die Gleichung

$$\delta\left[e\int\left(\varphi_\varkappa + \frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa}\right)dx^\varkappa + m\int\frac{ds}{\sqrt{\mathfrak{a}}}\right] = 0$$

tritt, kann man auch den Ausdruck

$$dw = \frac{e}{m}\left(\varphi_\varkappa + \frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa}\right)dx^\varkappa + \frac{1}{\sqrt{\mathfrak{a}}}\sqrt{g_{\mu\nu}\,dx^\mu\,dx^\nu} \qquad (13)$$

für das Linienelement annehmen. Das würde bedeuten, daß im allgemeinen das Längenmaß einer Strecke AB nicht dasselbe bleibt, wenn man den Maßstab umkehrt und von B nach A mißt. Allerdings fällt, weil e imaginär wird, im allgemeinen dw für eine räumliche Strecke komplex aus und wird nur dann rein reell, wenn diese Strecke orthogonal zum Potential- oder Dichtevektor steht. Für eine rein zeitliche Strecke wird aber dw rein imaginär und nimmt zwei verschiedene Werte an in der Richtung auf die Zukunft oder die Vergangenheit. Während die komplexen Ausdrücke für räumliche Strecken noch unverständlich erscheinen, läßt sich vielleicht der nicht wegzuleugnende Richtungssinn der Zeit, der den bisherigen Feldtheorien ein Rätsel bleiben mußte, durch Annahme eines Ausdruckes für das Linienelement, wie er hier in Gleichung (13) vorgeschlagen wird, erklären. Zugleich stellt er wohl die einfachste Art dar, neben der quadratischen Form, deren Koeffizienten die Potentiale der Gravitation sein sollen, die Linearform mit den elektrischen Potentialen als Koeffizienten einzuführen. Beide treten hier wenigstens in durchaus gleichartiger Weise auf.

Ist nun das Linienelement von einer solchen Beschaffenheit, so müssen auch die Ausdrücke für die zwei- oder mehrdimensionalen Gebilde in einer solchen Mannigfaltigkeit modifiziert werden. Wie das zu geschehen hat, scheint nun recht willkürlich zu sein, da uns die mathematischen Regeln in einer derartigen Mannigfaltigkeit im Stich zu lassen scheinen. Doch ist dem nicht ganz so. Entsprechend der Gleichung (13) wird man für ein zweidimensionales Flächenstück anzusetzen haben

$$dF_{II} = F_{\varkappa\lambda}(dx^\varkappa\,dx^\lambda) + \frac{1}{\mathfrak{a}}\sqrt{G_{\varkappa\lambda,\,\mu\nu}(dx^\varkappa\,dx^\lambda)\,(dx^\mu\,dx^\nu)}, \qquad (14)$$

worin $G_{\varkappa\lambda,\,\mu\nu}$ die zweireihige Unterdeterminante $\begin{vmatrix} g_{\varkappa\mu} & g_{\varkappa\nu} \\ g_{\lambda\mu} & g_{\lambda\nu} \end{vmatrix}$,

$$(dx^\varkappa\,dx^\lambda) = -(dx^\lambda\,dx^\varkappa)$$

das Flächendifferential in der $\varkappa\lambda$-Richtung und $F_{\varkappa\lambda}$ einen schiefsymmetrischen Tensor bedeutet; denn ein vollsymmetrischer Teil von $F_{\varkappa\lambda}$ würde sich wegen der Antisymmetrie von $(dx^\varkappa dx^\lambda)$ herausheben. Dann setzt sich dF_{II} ganz wie dw aus einer linearen Form und der Quadratwurzel aus einer quadratischen zusammen, diesmal aber in den Flächendifferentialen $(dx^\varkappa dx^\lambda)$. Der schiefsymmetrische Tensor $F_{\varkappa\lambda}$ muß zugleich mit dem Vektor φ verschwinden; das schränkt seine Wahl so weit ein, daß für ihn nur $kf_{\varkappa\lambda}$ mit

$$f_{\varkappa\lambda} = \frac{\partial \varphi_\lambda}{\partial x^\varkappa} - \frac{\partial \varphi_\varkappa}{\partial x^\lambda}$$

im allgemeinen in Betracht kommt. Die Konstante k wird in Anlehnung an Gleichung (13) den Wert e/m haben[1]). Entsprechend erhält man für ein dreidimensionales Körperstück

$$dK_{\mathrm{III}} = F_{\varkappa\lambda\mu}\,(dx^\varkappa dx^\lambda dx^\mu) + \frac{1}{\sqrt{\mathfrak{a}^3}}\sqrt{G_{\varkappa\lambda\mu,\nu\sigma\tau}\,(dx^\varkappa dx^\lambda dx^\mu)(dx^\nu dx^\sigma dx^\tau)} \quad (15)$$

mit ganz entsprechender Bedeutung der Symbole wie in Gleichung (14). Insbesondere müßte $F_{\varkappa\lambda\mu}$ wieder schiefsymmetrisch sein, und es käme dann wohl nur der Ansatz

$$F_{\varkappa\lambda\mu} = \frac{e^2}{m^2}\left[\left(\varphi_\varkappa + \frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa}\right) f_{\lambda\mu} + \left(\varphi_\lambda + \frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\lambda}\right) f_{\mu\varkappa} + \left(\varphi_\mu + \frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\mu}\right) f_{\varkappa\lambda}\right] \quad (16)$$

in Betracht. Für das vierdimensionale Stück erhielte man

$$dS_{\mathrm{IV}} = F_{\varkappa\lambda\mu\nu}\,(dx^\varkappa dx^\lambda dx^\mu dx^\nu) + \frac{1}{\mathfrak{a}^2}\sqrt{G_{\varkappa\lambda\mu\nu,\sigma\tau\gamma\delta}\,(dx^\varkappa dx^\lambda dx^\mu dx^\nu)\,(dx^\sigma dx^\tau dx^\gamma dx^\delta)} \quad (17)$$

mit

$$F_{\varkappa\lambda\mu\nu} = 2\,\frac{e^2}{m^2}\,[f_{\varkappa\lambda} f_{\mu\nu} + f_{\varkappa\mu} f_{\nu\lambda} + f_{\varkappa\nu} f_{\lambda\mu}]. \quad (18)$$

Hat nun die Mannigfaltigkeit nur vier Ausdehnungen, so ergibt dieser Ansatz für dS_{IV}, wenn man noch $\mathfrak{a}$ durch $\mathfrak{F}^{-1}$ ersetzt:

$$dS_{\mathrm{IV}} = \left[\pm\frac{1}{2}\,\frac{e^2}{m^2}\,(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*) + \mathfrak{F}^2\right]\sqrt{G}\,dx^0 dx^1 dx^2 dx^3. \quad (19)$$

Der Aufbau dieses Ausdruckes erinnert sehr an die Weylsche Weltfunktion; doch ist er leider nicht zu brauchen, da sich ein Glied, das

[1]) Ein solches $F_{\varkappa\lambda}\,dx^\varkappa dx^\lambda$ würde den halben Unterschied des rechts und links herum gemessenen Umfangs eines kleinen Parallelogramms darstellen, dessen Seiten nach (13) zu messen sind.

den Skalar $(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)$ linear enthält, in den Feldgleichungen überhaupt nicht bemerkbar macht. Der Faktor $\pm \frac{1}{2}\frac{e^3}{m^3}$ bei $(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)$ erklärt sich übrigens daher, daß das Doppelzeichen dem zweifachen Schraubungssinn entsprechen, der Faktor $\frac{1}{3}$ die Zahl 48 der im Skalar $(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)$ additiv verbundenen Glieder wieder auf die 24 Vertauschungsmöglichkeiten der Zeiger zurückführen und der Faktor e^3/m^3 dem quadratischen Charakter dieser Glieder gerecht werden soll.

Es hat also den Anschein, als ob eine folgerichtige Ausdehnung des Ansatzes (13) auf ein vierdimensionales Gebilde führen müsse, das als Wirkungsgröße gedeutet, die elektromagnetischen Erscheinungen unmöglich machen müsse. Das ist aber doch nicht der Fall, weil eben in vier Dimensionen neben $f_{\varkappa\lambda}$ der duale Vektor $f^*_{\varkappa\lambda}$ existiert und statt des Ansatzes (18) neben anderen, die den Eichskalar $\mathfrak{a}$ enthalten müßten, den folgenden ermöglicht

$$F_{\varkappa\lambda\mu\nu} = \frac{e^3}{m^3}[f^*_{\varkappa\lambda}f_{\mu\nu} + f^*_{\varkappa\mu}f_{\nu\lambda} + f^*_{\varkappa\nu}f_{\lambda\mu} + f_{\varkappa\lambda}f^*_{\mu\nu} + f_{\varkappa\mu}f^*_{\nu\lambda} + f_{\varkappa\nu}f^*_{\lambda\mu}], \quad (20)$$

woraus dann folgt

$$dS_{IV} = \frac{1}{2}\left[\pm\frac{e^3}{m^3}\mathfrak{f}^3 + \mathfrak{F}^2\right]\sqrt{G}\,dx^0\,dx^1\,dx^2\,dx^3. \quad (21)$$

Das ist aber der Weylsche Ansatz für die Wirkungsgröße, der also in funktioneller Beziehung zu dem Ansatz (13) für das Linienelement steht, wie es ja auch nicht anders erwartet werden konnte, da beide, das Wirkungs- wie das erweiterte Äquivalenzprinzip, zu den gleichen Folgerungen führen. Ob das Doppelzeichen in Gleichung (21) reelle Bedeutung hat und zur Unterscheidung von Protonen und Elektronen führen kann, steht noch dahin.

Anhang zu Teil I, Gleichung (3). Um Gleichung (3) aus (2) abzuleiten, ist zu beachten, daß $\mathfrak{a}^{-1/2}\,ds$, $\mathfrak{a}^{-1}g_{\sigma\tau}$ und $\Gamma^\tau_{\varkappa\lambda}$ für ds, $g_{\sigma\tau}$ und $\left\{\begin{matrix}\varkappa\lambda\\ \tau\end{matrix}\right\}$ eintreten müssen, worin $\Gamma^\tau_{\varkappa\lambda}$ die Koeffizienten eines affinen Zusammenhanges sind, bei dem nicht ds^2, sondern $\mathfrak{a}^{-1}ds^2$ unverändert verschoben wird. Es ist also

$$d(\mathfrak{a}^{-1}ds^2) = 0,$$

d. h.

$$\frac{\partial\,\mathfrak{a}^{-1}g_{\mu\nu}}{\partial x^\sigma} = \mathfrak{a}^{-1}[\Gamma_{\nu,\sigma\mu} + \Gamma_{\mu,\sigma\nu}],$$

woraus folgt

$$\Gamma_{\nu,\sigma\mu} = \frac{\mathfrak{a}}{2}\left[\frac{\partial\,\mathfrak{a}^{-1} g_{\mu\nu}}{\partial x^\sigma} + \frac{\partial\,\mathfrak{a}^{-1} g_{\nu\sigma}}{\partial x^\mu} - \frac{\partial\,\mathfrak{a}^{-1} g_{\sigma\mu}}{\partial x_\nu}\right]$$

$$= \begin{bmatrix}\sigma\,\mu\\ \nu\end{bmatrix} - \frac{1}{2}\left(g_{\mu\nu}\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\sigma} + g_{\nu\sigma}\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\mu} - g_{\sigma\mu}\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\nu}\right),$$

$$\Gamma^\nu_{\sigma\mu} = \left\{\begin{matrix}\sigma\,\mu\\ \nu\end{matrix}\right\} - \frac{1}{2}\left(g^\nu_\mu \frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\sigma} + g^\nu_\sigma \frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\mu} - g^{\lambda\nu} g_{\sigma\mu}\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\lambda}\right).$$

Ferner muß b_σ noch mit $\mathfrak{a}^{-2}$ multipliziert werden, um das Eichgewicht -2 zu erhalten. So wird

$$b_\sigma = \mathfrak{a}^{-3/2} g_{\sigma\tau}\left[\frac{d}{ds}\left(\mathfrak{a}^{1/2}\frac{dx^\tau}{ds}\right) + \mathfrak{a}^{1/2}\left(\left\{\begin{matrix}\varkappa\,\lambda\\ \tau\end{matrix}\right\}\right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{1}{2}\left\{g^\tau_\varkappa \frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\lambda} + g^\tau_\lambda \frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa} - g^{\tau\mu} g_{\varkappa\lambda}\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\mu}\right\}\right)\frac{dx^\varkappa}{ds}\frac{dx^\lambda}{ds}\right],$$

$$b_\sigma = \mathfrak{a}^{-2} g_{\tau\sigma}\left[\frac{d^2 x^\tau}{ds^2} + \frac{1}{2}\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa}\frac{dx^\varkappa}{ds}\frac{dx^\tau}{ds}\right.$$

$$\left. + \left\{\begin{matrix}\varkappa\,\lambda\\ \tau\end{matrix}\right\}\frac{dx^\varkappa}{ds}\frac{dx^\lambda}{ds} - \frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa}\frac{dx^\varkappa}{ds}\frac{dx^\tau}{ds} + \frac{1}{2} g^{\tau\mu}\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\mu} g_{\varkappa\lambda}\frac{dx^\varkappa}{ds}\frac{dx^\lambda}{ds}\right].$$

Nun ist natürlich

$$g_{\varkappa\lambda}\frac{dx^\varkappa}{ds}\frac{dx^\lambda}{dx} = 1 \quad \text{und} \quad g_{\sigma\tau} g^{\tau\mu} = g^\mu_\sigma;$$

so erhält man

$$b_\sigma = \mathfrak{a}^{-2} g_{\sigma\tau}\left[\frac{d^2 x^\tau}{ds^2} + \left\{\begin{matrix}\varkappa\,\lambda\\ \tau\end{matrix}\right\}\frac{dx^\varkappa}{ds}\frac{dx^\lambda}{ds} - \frac{1}{2}\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa}\frac{dx^\varkappa}{ds}\frac{dx^\tau}{ds}\right] + \frac{1}{2}\mathfrak{a}^{-2}\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\sigma}$$

oder

$$b_\sigma = \mathfrak{a}^{-2}\left[\frac{d\, g_{\sigma\tau}\dfrac{dx^\tau}{ds}}{ds} - \frac{1}{2}\frac{\partial g_{\varkappa\lambda}}{\partial x^\sigma}\frac{dx^\varkappa}{ds}\frac{dx^\lambda}{ds}\right.$$

$$\left. - \frac{1}{2} g_{\sigma\tau}\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa}\frac{dx^\varkappa}{ds}\frac{dx^\tau}{ds} + \frac{1}{2}\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\sigma}\right]. \qquad (3)$$

Zu Teil I, Gleichung (5). Zunächst erhält man aus obigem für $\sigma = \nu$:

$$\Gamma^\nu_{\nu\mu} = \frac{1}{2}\frac{\partial \lg G}{\partial x^\mu} - \frac{1}{2}\left(g^\nu_\mu \frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\delta x^\nu} + n\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\mu} - g^\lambda_\mu \frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\lambda}\right),$$

wenn n die Anzahl der Ausdehnungen, also hier 4, ist. Daher wird

$$\Gamma^\nu_{\nu\mu} = \frac{1}{2}\frac{\partial \lg (G\,\mathfrak{a}^{-4})}{\partial x^\mu}.$$

Will man nun die Divergenz des Tensors S_σ^τ eichinvariant bilden, so ist dieser, weil er das Eichgewicht -2 hat, vorher mit $\mathfrak{a}^2$ zu multiplizieren, und in den Divergenzprozeß müssen nicht die einfachen Christoffelsymbole, sondern ihre Erweiterungen Γ eintreten. Man erhält:

$$P_\sigma = \mathfrak{a}^{-2}\,\mathrm{Div}_\tau\,(\mathfrak{a}^2 S_\sigma^\tau) = \mathfrak{a}^{-2}\,\frac{\partial\,(\mathfrak{a}^2 S_\sigma^\tau)}{\partial x^\tau} + \Gamma_{\lambda\tau}^{\tau} S_\sigma^\lambda - \Gamma_{\sigma\tau}^{\lambda} S_\lambda^\tau,$$

$$P_\sigma = \mathfrak{a}^{-2}\,\frac{\partial\,(\mathfrak{a}^2 S_\sigma^\tau)}{\partial x^\tau} + S_\sigma^\lambda\,\frac{\partial \lg\,(\mathfrak{a}^{-2}\sqrt{G})}{\partial x^\lambda}$$

$$- S_\lambda^\tau\left[\begin{Bmatrix}\sigma\tau\\ \lambda\end{Bmatrix} - \frac{1}{2}\left(g_\sigma^\lambda\,\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\tau} + g_\tau^\lambda\,\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\sigma} - g^{\lambda\mu} g_{\sigma\tau}\,\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\mu}\right)\right],$$

$$P_\sigma = \frac{1}{\sqrt{G}}\,\frac{\partial \sqrt{G}\, S_\sigma^\tau}{\partial x^\tau} - S_\lambda^\tau\begin{Bmatrix}\sigma\tau\\ \lambda\end{Bmatrix} + \frac{1}{2}\,S_\sigma^\tau\,\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\tau}$$

$$+ \frac{1}{2}\,S_\tau^\tau\,\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\sigma} - \frac{1}{2}\,S_\sigma^\mu\,\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\mu}.$$

Offenbar heben sich das letzte und das drittletzte Glied auf; aber auch das vorletzte fällt fort, da der Tensor S die Eigenschaft der Skalarfreiheit hat, also $S_\tau^\tau = 0$ ist. Aus diesem Grunde ist P_σ frei von Gliedern der Form $\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\sigma}$ und hat das Eichgewicht -2. Es ist einfach

$$P_\sigma = \frac{1}{\sqrt{G}}\,\frac{\partial \sqrt{G} S_\sigma^\tau}{\partial x^\tau} - S_\lambda^\tau\begin{Bmatrix}\sigma\tau\\ \lambda\end{Bmatrix}.$$

Zur Weiterentwicklung ersetze man S_σ^τ durch

$$-\tfrac{1}{4}\,[f_{\sigma\lambda}\,h^{\tau\lambda} + h_{\sigma\lambda}\,f^{\tau\lambda} - f^*_{\sigma\lambda}\,h^{*\tau\lambda} - h^*_{\sigma\lambda}\,f^{*\tau\lambda}]$$

und $S_\lambda^\tau\begin{Bmatrix}\sigma\tau\\ \lambda\end{Bmatrix}$ durch

$$S^{\tau\lambda}\begin{bmatrix}\sigma\tau\\ \lambda\end{bmatrix} = \frac{1}{2}\,S^{\tau\lambda}\left(\begin{bmatrix}\sigma\tau\\ \lambda\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}\lambda\sigma\\ \tau\end{bmatrix}\right) = \frac{1}{2}\,S^{\tau\lambda}\,\frac{\partial g_{\tau\lambda}}{\partial x_\sigma}.$$

Dann wird

$$-4P_\sigma = -\frac{1}{2}\,\frac{\partial g_{\tau\lambda}}{\partial x^\sigma}\,g_{\beta\gamma}\,(f^{\tau\beta}\,h^{\lambda\gamma} + h^{\tau\beta} f^{\lambda\gamma} - f^{*\tau\beta} h^{*\lambda\gamma} - h^{*\tau\beta} f^{*\lambda\gamma})$$

$$+ \frac{f_{\sigma\lambda}}{\sqrt{G}}\,\frac{\partial \sqrt{G} h^{\tau\lambda}}{\partial x^\tau} + \frac{h_{\sigma\lambda}}{\sqrt{G}}\,\frac{\partial \sqrt{G} f^{\tau\lambda}}{\partial x^\tau} - \frac{f^*_{\sigma\lambda}}{\sqrt{G}}\,\frac{\partial \sqrt{G} h^{*\tau\lambda}}{\partial x^\tau} - \frac{h^*_{\sigma\lambda}}{\sqrt{G}}\,\frac{\partial \sqrt{G} f^{*\tau\lambda}}{\partial x^\tau}$$

$$+ h^{\tau\lambda}\,\frac{\partial f_{\sigma\lambda}}{\partial x^\tau} + f^{\tau\lambda}\,\frac{\partial h_{\sigma\lambda}}{\partial x^\tau} - h^{*\tau\lambda}\,\frac{\partial f^*_{\sigma\lambda}}{\partial x^\tau} - f^{*\tau\lambda}\,\frac{\partial h^*_{\sigma\lambda}}{\partial x^\tau}.$$

Die letzte Zeile kann wegen der Schiefsymmetrie der Tensoren f und h folgendermaßen geschrieben werden:

$$\frac{1}{2}\,h^{\tau\lambda}\left(\frac{\partial f_{\sigma\lambda}}{\partial x^\tau}-\frac{\partial f_{\sigma\tau}}{\partial x^\lambda}\right)+\frac{1}{2}\,f^{\tau\lambda}\left(\frac{\partial h_{\sigma\lambda}}{\partial x^\tau}-\frac{\partial h_{\sigma\tau}}{\partial x^\lambda}\right)-\frac{1}{2}\,h^{*\tau\lambda}\left(\frac{\partial f^*_{\sigma\lambda}}{\partial x^\tau}-\frac{\partial f^*_{\sigma\tau}}{\partial x^\lambda}\right)$$
$$-\frac{1}{2}\,f^{*\tau\lambda}\left(\frac{\partial h^*_{\sigma\lambda}}{\partial x^\tau}-\frac{\partial h^*_{\sigma\tau}}{\partial x^\lambda}\right)=\frac{1}{2}\,h^{\tau\lambda}\left(\frac{\partial f_{\sigma\lambda}}{\partial x^\tau}+\frac{\partial f_{\tau\sigma}}{\partial x^\lambda}+\frac{\partial f_{\lambda\tau}}{\partial x^\sigma}\right)\cdots$$
$$+\frac{1}{2}\,h^{\tau\lambda}\,\frac{\partial f_{\tau\lambda}}{\partial x^\sigma}+\frac{1}{2}\,f^{\tau\lambda}\,\frac{\partial h_{\tau\lambda}}{\partial x^\sigma}-\frac{1}{2}\,h^{*\tau\lambda}\,\frac{\delta f^*_{\tau\lambda}}{\partial x^\sigma}-\frac{1}{2}\,f^{*\tau\lambda}\,\frac{\partial h^*_{\tau\lambda}}{\partial x^\sigma}\,.$$

Die letzten vier Glieder sind gleich

$$\frac{1}{2}\,h^{\tau\lambda}\,\frac{\partial g_{\tau\beta}\,g_{\lambda\gamma}f^{\beta\gamma}}{\partial x^\sigma}\cdots$$

und können mit

$$-\frac{1}{2}\,\frac{\partial g_{\tau\lambda}}{\partial x^\sigma}\,g_{\beta\gamma}\,(f^{\tau\beta}h^{\lambda\gamma}+h^{\tau\beta}f^{\lambda\gamma}-f^{*\tau\beta}h^{*\lambda\gamma}-h^{*\tau\beta}f^{*\lambda\gamma})$$
$$=-\frac{1}{2}\,\frac{\partial g_{\tau\beta}}{\partial x^\sigma}\,g_{\lambda\gamma}\,(f^{\tau\lambda}h^{\beta\gamma}+h^{\tau\lambda}f^{\beta\gamma}-f^{*\tau\lambda}h^{*\beta\gamma}-h^{*\tau\lambda}f^{*\beta\gamma})$$

zusammengesetzt werden zu

$$\frac{1}{2}\,h^{\tau\lambda}g_{\tau\beta}\,\frac{\partial g_{\lambda\gamma}f^{\beta\gamma}}{\partial x^\sigma}+\frac{1}{2}\,f^{\tau\lambda}g_{\tau\beta}\,\frac{\partial g_{\lambda\gamma}h^{\beta\gamma}}{\partial x^\sigma}-\cdots$$

Vertauscht man nun z. B. im ersten Gliede τ mit γ und λ mit β, so heißt es

$$\frac{1}{2}\,h^{\gamma\beta}g_{\lambda\gamma}\,\frac{\partial g_{\beta\tau}f^{\lambda\tau}}{\partial x^\sigma}$$

und kann mit dem zweiten zu

$$\frac{1}{2}\,\frac{\partial}{\partial x^\sigma}\,(g_{\tau\beta}g_{\lambda\gamma}f^{\tau\lambda}h^{\beta\gamma})$$

zusammengefaßt werden, ebenso das dritte und vierte, so daß das Ganze wird zu

$$\frac{1}{2}\,\frac{\partial}{\partial x^\sigma}\,g_{\tau\beta}g_{\lambda\gamma}(f^{\tau\lambda}h^{\beta\gamma}-f^{*\tau\lambda}h^{*\beta\gamma})=\frac{\delta}{\partial x^\sigma}\,S^\nu_\nu=0.$$

Es bleibt also nur übrig

$$-4P_\sigma=\frac{f_{\sigma\lambda}}{\sqrt{G}}\,\frac{\partial\sqrt{G}\,h^{\tau\lambda}}{\partial x^\tau}+\frac{h_{\sigma\lambda}}{\sqrt{G}}\,\frac{\partial\sqrt{G}\,f^{\tau\lambda}}{\partial x^\tau}-\frac{f^*_{\sigma\lambda}}{\sqrt{G}}\,\frac{\partial\sqrt{G}\,h^{*\tau\lambda}}{\partial x^\sigma}$$
$$-\frac{h^*_{\sigma\lambda}}{\sqrt{G}}\,\frac{\partial\sqrt{G}\,f^{*\tau\lambda}}{\partial x^\tau}+\frac{1}{2}\,h^{\tau\lambda}\left(\frac{\partial f_{\sigma\lambda}}{\partial x^\tau}+\frac{\partial f_{\tau\sigma}}{\partial x^\lambda}+\frac{\partial f_{\lambda\tau}}{\partial x^\sigma}\right)\cdots$$

Erinnert man sich nun der Beziehung, daß

$$f^{*01} = \frac{1}{\sqrt{G}} f_{23} \dots \quad \text{und} \quad f^{*}_{01} = \sqrt{G}\, f^{23} \dots$$

ist, so überzeugt man sich, daß die zweite Zeile gleich der ersten wird. Man erhält z. B. für $\sigma = 0$ aus dem ersten Gliede der zweiten Zeile die folgenden

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{2} h^{12}\left(\frac{\partial f_{02}}{\partial x^1} + \frac{\partial f_{10}}{\partial x^2} + \frac{\partial f_{21}}{\partial x^0}\right) + \frac{1}{2} h^{13}\left(\frac{\partial f_{03}}{\partial x^1} + \frac{\partial f_{10}}{\partial x^3} + \frac{\partial f_{31}}{\partial x^0}\right) \\
&+ \frac{1}{2} h^{21}\left(\frac{\partial f_{01}}{\partial x^2} + \frac{\partial f_{20}}{\partial x^1} + \frac{\partial f_{12}}{\partial x^0}\right) \qquad + \frac{1}{2} h^{23}\left(\frac{\partial f_{03}}{\partial x^2} + \frac{\partial f_{20}}{\partial x^3} + \frac{\partial f_{32}}{\partial x^0}\right) \\
&\qquad + \frac{1}{2} h^{31}\left(\frac{\partial f_{01}}{\partial x^3} + \frac{\partial f_{30}}{\partial x^1} + \frac{\partial f_{13}}{\partial x^0}\right) + \frac{1}{2} h^{32}\left(\frac{\partial f_{02}}{\partial x^3} + \frac{\partial f_{30}}{\partial x^2} + \frac{\partial f_{23}}{\partial x^0}\right) \\
&= -h^{12}\left(\frac{\partial f_{01}}{\partial x^2} + \frac{\partial f_{20}}{\partial x^1} + \frac{\partial f_{12}}{\partial x^0}\right) - h^{31}\left(\frac{\partial f_{10}}{\partial x^3} + \frac{\partial f_{03}}{\partial x^1} + \frac{\partial f_{31}}{\partial x^0}\right) \\
&\qquad - h^{23}\left(\frac{\partial f_{30}}{\partial x^2} + \frac{\partial f_{02}}{\partial x^3} + \frac{\partial f_{23}}{\partial x^0}\right) \\
&= -\frac{h^{*}_{03}}{\sqrt{G}}\left(\frac{\partial \sqrt{G} f^{*23}}{\partial x^2} + \frac{\partial \sqrt{G} f^{*13}}{\partial x^1} + \frac{\partial \sqrt{G} f^{*03}}{\partial x^0}\right) \\
&\quad - \frac{h^{*}_{02}}{\sqrt{G}}\left(\frac{\partial \sqrt{G} f^{*32}}{\partial x^3} + \frac{\partial \sqrt{G} f^{*12}}{\partial x^1} + \frac{\partial \sqrt{G} f^{*02}}{\partial x^0}\right) \\
&\quad - \frac{h^{*}_{01}}{\sqrt{G}}\left(\frac{\partial \sqrt{G} f^{*31}}{\partial x^2} + \frac{\partial \sqrt{G} f^{*31}}{\partial x^3} + \frac{\partial \sqrt{G} f^{*01}}{\partial x^0}\right) = -\frac{h^{*}_{0\lambda}}{\sqrt{G}} \frac{\partial \sqrt{G} f^{*\tau\lambda}}{\partial x^\tau}.
\end{aligned}$$

Ebenso ist das zweite Glied der zweiten Zeile gleich dem dritten der ersten usf. Also ist

$$\begin{aligned}
P_\sigma = -\frac{1}{2}\Bigg[&\frac{f_{\sigma\lambda}}{\sqrt{G}} \frac{\partial \sqrt{G} h^{\tau\lambda}}{\partial x^\tau} + \frac{h_{\sigma\lambda}}{\sqrt{G}} \frac{\partial \sqrt{G} f^{\tau\lambda}}{\partial x^\tau} \\
&- \frac{f^{*}_{\sigma\lambda}}{\sqrt{G}} \frac{\partial \sqrt{G} h^{*\tau\lambda}}{\partial x^\tau} - \frac{h^{*}_{\sigma\lambda}}{\sqrt{G}} \frac{\partial \sqrt{G} f^{*\tau\lambda}}{\partial x^\tau}\Bigg].
\end{aligned}$$

Nun besagen die Maxwellschen Gleichungen

$$\frac{1}{\sqrt{G}} \frac{\partial \sqrt{G} h^{\tau\lambda}}{\partial x^\tau} = -\varrho^\lambda \qquad \text{und} \qquad \frac{1}{\sqrt{G}} \frac{\partial \sqrt{G} f^{*\tau\lambda}}{\partial x^\tau} = 0,$$

und ferner sollte der Verschiebungsvektor h mit dem Feldvektor f durch die Gleichungen verbunden sein

$$h = \mathfrak{p} . f + \mathfrak{o} . f^* \quad \text{mit} \quad \mathfrak{p} = \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{f}^2} \quad \text{und} \quad \mathfrak{o} = \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)}.$$

Daraus folgt

$$\frac{1}{\sqrt{G}}\frac{\partial\sqrt{G}\,h^{\tau\lambda}}{\partial x^\tau} = \frac{\mathfrak{p}}{\sqrt{G}}\frac{\partial\sqrt{G}\,f^{\tau\lambda}}{\partial x^\tau} + f^{\tau\lambda}\frac{\partial\mathfrak{p}}{\partial x^\tau} + \frac{\mathfrak{o}}{\sqrt{G}}\frac{\partial\sqrt{G}\,f^{*\tau\lambda}}{\partial x^\tau} + f^{*\tau\lambda}\frac{\partial\mathfrak{o}}{\partial x^\tau}$$

$$-\varrho^\lambda = \frac{\mathfrak{p}}{\sqrt{G}}\frac{\partial\sqrt{G}\,f^{\tau\lambda}}{\partial x^\tau} + f^{\tau\lambda}\frac{\partial\mathfrak{p}}{\partial x^\tau} + f^{*\tau\lambda}\frac{\partial\mathfrak{o}}{\partial x^\tau},$$

also

$$\frac{1}{\sqrt{G}}\frac{\partial\sqrt{G}\,f^{\tau\lambda}}{\partial x^\tau} = -\frac{\varrho^\lambda}{\mathfrak{p}} - \frac{f^{\tau\lambda}}{\mathfrak{p}}\frac{\partial\mathfrak{p}}{\partial x^\tau} - \frac{f^{*\tau\lambda}}{\mathfrak{p}}\frac{\partial\mathfrak{o}}{\partial x^\tau}$$

und

$$\frac{1}{\sqrt{G}}\frac{\partial\sqrt{G}\,h^{*\tau\lambda}}{\partial x^\tau} = \frac{\mathfrak{p}}{\sqrt{G}}\frac{\partial\sqrt{G}\,f^{*\tau\lambda}}{\partial x^\tau} + f^{*\tau\lambda}\frac{\partial\mathfrak{p}}{\partial x^\tau} + \frac{\mathfrak{o}}{\sqrt{G}}\frac{\partial\sqrt{G}\,f^{\tau\lambda}}{\partial x^\tau} + f^{*\tau\lambda}\frac{\partial\mathfrak{o}}{\partial x^\tau}$$

$$= f^{*\tau\lambda}\frac{\partial\mathfrak{p}}{\partial x^\tau} - \frac{\mathfrak{o}}{\mathfrak{p}}\varrho^\lambda - \frac{\mathfrak{o}}{\mathfrak{p}}f^{\tau\lambda}\frac{\partial\mathfrak{p}}{\partial x^\tau} - \frac{\mathfrak{o}}{\mathfrak{p}}f^{*\tau\lambda}\frac{\partial\mathfrak{o}}{\partial x^\tau} + f^{\tau\lambda}\frac{\partial\mathfrak{o}}{\partial x^\tau}$$

$$\frac{1}{\sqrt{G}}\frac{\partial\sqrt{G}\,h^{*\tau\lambda}}{\partial x^\tau} = -\frac{\mathfrak{o}}{\mathfrak{p}}\varrho^\lambda + \frac{\partial\mathfrak{p}}{\partial x^\tau}\left(f^{*\tau\lambda} - \frac{\mathfrak{o}}{\mathfrak{p}}f^{\tau\lambda}\right) + \frac{\partial\mathfrak{o}}{\partial x^\tau}\left(f^{\tau\lambda} - \frac{\mathfrak{o}}{\mathfrak{p}}f^{*\tau\lambda}\right).$$

Setzt man diese Werte in P_σ ein, so erhält man:

$$P_\sigma = -\frac{1}{2}\left[-2f_{\sigma\lambda}\varrho^\lambda - \frac{\partial\mathfrak{p}}{\partial x^\tau}(f_{\sigma\lambda}f^{\tau\lambda} + f^*_{\sigma\lambda}f^{*\tau\lambda}) - \frac{\partial\mathfrak{o}}{\partial x^\tau}(f_{\sigma\lambda}f^{*\tau\lambda} + f^*_{\sigma\lambda}f^{\tau\lambda})\right].$$

Der Koeffizient von $\frac{\partial\mathfrak{p}}{\partial x^\tau}$ ist $\frac{1}{2}g^\tau_\sigma\cdot\mathfrak{f}^2$, der von $\frac{\partial\mathfrak{o}}{\partial x^\tau}$ aber $\frac{1}{2}g^\tau_\sigma(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)$;

also

$$P_\sigma = f_{\sigma\lambda}\varrho^\lambda + \frac{1}{4}\mathfrak{f}^2\frac{\partial\mathfrak{p}}{\partial x^\sigma} + \frac{1}{4}(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)\frac{\partial\mathfrak{o}}{\partial x^\sigma}.$$

$$P_\sigma = f_{\sigma\lambda}\varrho^\lambda + \frac{1}{4}\mathfrak{f}^2\frac{\partial}{\partial x^\sigma}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{f}^2} + \frac{1}{4}(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)\frac{\partial}{\partial x^\sigma}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)}.$$

Nun ist, wenn das Wirkungsintegral eichinvariant sein soll, $\mathfrak{W}$ eine homogene Funktion ersten Grades von $\mathfrak{F}^2$, $\mathfrak{f}^2$ und $(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)$, also:

$$\mathfrak{W} = \mathfrak{F}^2\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{F}^2} + \mathfrak{f}^2\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{f}^2} + (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)},$$

$$\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial x^\sigma} = \frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{F}^2}\frac{\partial\mathfrak{F}^2}{\partial x^\sigma} + \frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{f}^2}\frac{\partial\mathfrak{f}^2}{\partial x^\sigma} + \frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)}\frac{\partial(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)}{\partial x^\sigma}$$

$$+ \mathfrak{F}^2\frac{\partial}{\partial x^\sigma}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{F}^2} + \mathfrak{f}^2\frac{\partial}{\partial x^\sigma}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial\mathfrak{f}^2} + (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)\frac{\partial}{\partial x^\sigma}\frac{\partial\mathfrak{W}}{\partial(\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)}.$$

Die erste Zeile ist natürlich wieder $\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial x^\sigma}$, also

$$\mathfrak{f}^2 \frac{\partial}{\partial x^\sigma} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{f}^2} + (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*) \frac{\partial}{\partial x^\sigma} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial (\mathfrak{f}\mathfrak{f}^*)} = -\mathfrak{F}^2 \frac{\partial}{\partial x^\sigma} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}^2} = -\frac{\mathfrak{F}^2}{2} \frac{\partial}{\partial x^\sigma} \left(\frac{1}{\mathfrak{F}} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}} \right).$$

Demnach wird endlich

$$P_\sigma = f_{\sigma\lambda}\, \varrho^\lambda - \frac{\mathfrak{F}^2}{8} \frac{\partial}{\partial x^\sigma} \left(\frac{1}{\mathfrak{F}} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{F}} \right). \tag{5}$$

Zu Teil II, Gleichung (9) und Anmerkung.

Da der Krümmungsvektor $K_{\mu\nu}$ aus der Gleichung erhalten wird:

$$K_{\mu\nu} = -\frac{\partial}{\partial x^\sigma} \left\{ \begin{matrix} \mu\nu \\ \sigma \end{matrix} \right\} + \frac{\partial}{\partial x^\nu} \left\{ \begin{matrix} \mu\sigma \\ \sigma \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} \mu\beta \\ \gamma \end{matrix} \right\} \cdot \left\{ \begin{matrix} \nu\gamma \\ \beta \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} \mu\nu \\ \gamma \end{matrix} \right\} \cdot \left\{ \begin{matrix} \gamma\beta \\ \beta \end{matrix} \right\},$$

erhält man einen eichinvarianten Tensor $R_{\mu\nu}$, wenn man die Christoffelsymbole durch ihre Verallgemeinerungen, die Γ, ersetzt:

$$R_{\mu\nu} = -\frac{\partial}{\partial x^\sigma} \Gamma^\sigma_{\mu\nu} + \frac{\partial}{\partial x^\nu} \Gamma^\sigma_{\mu\sigma} + \Gamma^\gamma_{\mu\beta} \cdot \Gamma^\beta_{\nu\gamma} - \Gamma^\gamma_{\mu\nu} \cdot \Gamma^\beta_{\gamma\beta},$$

$$R_{\mu\nu} = K_{\mu\nu} - \frac{n-2}{2} \left[\frac{\partial^2 \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\mu \partial x^\nu} - \left\{ \begin{matrix} \mu\nu \\ \gamma \end{matrix} \right\} \frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\gamma} \right] - \frac{g_{\mu\nu}}{2} \operatorname{Div} \operatorname{Grad} \lg \mathfrak{a}$$

$$- \frac{n-2}{4} \left(\frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\mu} \frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\nu} - g_{\mu\nu} g^{\varrho\sigma} \frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\varrho} \frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\sigma} \right)$$

und durch Verjüngung

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{K} - (n-1) \operatorname{Div} \operatorname{Grad} \lg \mathfrak{a} + \frac{(n-1)(n-2)}{4} g^{\varrho\sigma} \frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\varrho} \frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\sigma}.$$

Setzt man nun fest, daß $\varphi_\varkappa + \frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa}$ eichinvariant sein soll, so ergeben sich aus $R_{\mu\nu}$ und $\mathfrak{R}$ die Weylschen Größen:

$$-F_{\mu\nu} = K_{\mu\nu} + \frac{n-2}{4} \left(\frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\nu} - \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial x^\mu} \right) + \frac{n-2}{4} \left(\frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\nu} + \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial x^\mu} - 2 \left\{ \begin{matrix} \mu\nu \\ \gamma \end{matrix} \right\} \varphi_\gamma \right)$$

$$+ \frac{g_{\mu\nu}}{2} \operatorname{Div} \varphi - \frac{n-2}{4} (\varphi_\mu \varphi_\nu - g_{\mu\nu} g^{\varrho\sigma} \varphi_\varrho \varphi_\sigma)$$

und

$$-\mathfrak{F} = \mathfrak{K} + (n-1) \operatorname{Div} \varphi + \frac{(n-1)(n-2)}{4} g^{\varrho\sigma} \varphi_\varrho \varphi_\sigma.$$

Bei der Variation nach Einsteins Verfahren erhält man

$$\int \Big| e \left(\frac{\partial \varphi_\varkappa}{\partial x^\lambda} + \frac{\partial^2 \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda} \right) dx^\varkappa\, \delta x^\lambda + e \left(\varphi_\lambda + \frac{\partial \lg \mathfrak{a}}{\partial x^\lambda} \right) d\, \delta x^\lambda$$

$$+ \frac{m}{2 \sqrt{\frac{g_{\varrho\sigma}}{\mathfrak{a}} dx^\varrho\, dx^\sigma}} \left[\frac{\partial \frac{g_{\mu\nu}}{\mathfrak{a}}}{\partial x^\lambda} dx^\mu\, dx^\nu\, \delta x^\lambda + \frac{2\, g_{\mu\lambda}}{\mathfrak{a}} dx^\mu\, \delta x^\lambda \right] \Big| = 0,$$

und nach partieller Integration des zweiten und vierten Gliedes

$$\int\left\{e\left(\frac{\partial\varphi_\varkappa}{\partial x^\lambda}-\frac{\partial\varphi_\lambda}{\partial x^\varkappa}\right)dx^\varkappa\,\delta x^\lambda+\frac{m\,\frac{\partial\frac{g_{\mu\nu}}{\mathfrak{a}}}{\partial x^\lambda}\,dx^\mu\,dx^\nu}{2\sqrt{\frac{g_{\varrho\sigma}}{\mathfrak{a}}\,dx^\varrho\,dx^\sigma}}\,\delta x^\lambda\right.$$

$$\left.-m\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\frac{\frac{g_{\mu\lambda}}{\mathfrak{a}}\,dx^\mu}{\sqrt{\frac{g_{\varrho\sigma}}{\mathfrak{a}}\,dx^\varrho\,dx^\sigma}}\,dx^\varkappa\,\delta x^\lambda\right\}=0.$$

Der Faktor von δx^λ muß gleich 0 sein, also wird, wenn noch $g_{\varrho\sigma}\,dx^\varrho\,dx^\sigma$ gleich ds^2 gesetzt wird:

$$e\,f_{\lambda\varkappa}\,dx^\varkappa+\frac{m}{2}\sqrt{\mathfrak{a}}\frac{\partial\frac{g^{\mu\nu}}{\mathfrak{a}}}{\partial x^\lambda}\frac{dx^\mu}{ds}\,dx^\nu-m\frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\left(\frac{g_{\mu\lambda}}{\sqrt{\mathfrak{a}}}\frac{dx^\mu}{ds}\right)dx^\varkappa=0,$$

d. h.:

$$e\,f_{\lambda\varkappa}\frac{dx^\varkappa}{ds}=\frac{m}{\sqrt{\mathfrak{a}}}\left[\frac{dg_{\mu\lambda}\frac{dx^\mu}{ds}}{ds}-\frac{1}{2}\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\lambda}\frac{dx^\mu}{ds}\frac{dx^\nu}{ds}-\frac{1}{2}g_{\mu\lambda}\frac{\partial\lg\mathfrak{a}}{\partial x^\varkappa}\frac{dx^\varkappa}{ds}\frac{dx^\mu}{ds}\right.$$

$$\left.+\frac{1}{2}\frac{\partial\lg\mathfrak{a}}{\partial x^\lambda}\right]. \qquad (9)$$

Zur Axiomatisierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.

Von **T. Ehrenfest-Afanassjewa** in Leiden.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1925.)

Es wird im Anschluß an eine Untersuchung von Caratheodory der zweite Hauptsatz begrifflich analysiert. Es wird gezeigt, daß er auf zwei Gruppen von logisch unabhängigen Axiomen zurückführbar ist, wovon die eine sich auf die Eigenschaften der Körper in Gleichgewichtszuständen bezieht, die andere von den Gesetzen der Irreversibilität handelt. Dabei zeigt sich, daß das W. Thomsonsche und das Clausiussche Prinzip nicht ganz dieselbe axiomatische Struktur besitzen.

Es scheint ein einziger, aber dann auch ein besonders wertvoller Versuch zur Axiomatisierung der Thermodynamik vorzuliegen — der von C. Caratheodory[1]). Nach der Darlegung darüber, die M. Born[2]) in der „Physikalischen Zeitschrift" gegeben hat, darf er wohl als allgemein bekannt vorausgesetzt werden. Bezüglich dessen, was uns hier beschäftigen wird, hat Caratheodory folgendes geleistet: er hat das Bestehen des integrierenden Nenners für den Ausdruck $dQ = dU + dA$ und somit auch der Entropie auf ein einfacheres Axiom als den zweiten Hauptsatz („Axiom II") zurückgeführt, wobei er durch das Heranziehen der Theorie der Pfaffschen Gleichungen (die er noch durch einen wesentlichen Satz ergänzt hat) der bestehenden Beziehung jene Übersichtlich keit gegeben hat, nach der man in den bisherigen Ableitungen des integrierenden Nenners von dQ vergeblich suchen mußte. Ferner hat er gezeigt, aus welchen allgemein mathematischen Gründen der integrierende Nenner einen faktoriell abspaltbaren Bestandteil haben muß, welcher eine reine Funktion der Temperatur ist und die absolute Temperatur darstellt.

Diese Ergebnisse haben als Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung gedient. Die Orientierung der Gedanken ist hier aber eine andere als bei Caratheodory, vor allem was die Rolle der irreversiblen Vorgänge betrifft: es wird hier getrachtet, das Verständnis für den zweiten Hauptsatz dadurch zu vertiefen, daß man sich zunächst ausschließlich auf die reversiblen Prozesse konzentriert.

---

[1]) C. Caratheodory, Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik. Math. Ann. **67**, 355, 1909.

[2]) M. Born, Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik. Phys. ZS. **22**, 218 und 282, 1921.

§ 1. Wir bemerken zunächst, daß ein Gleichgewichtszustand eines in der Thermodynamik betrachteten Systems durch eine endliche Anzahl n von Parametern, die wir $x_1, x_2, \ldots x_n$ nennen wollen, definiert wird.

Wir nennen — Caratheodory folgend — eine kontinuierliche Reihe von lauter Gleichgewichtszuständen eine „quasistatische" Zustandsänderung.

Die Begriffe „innere Energie des Systems", „dem System zugeführte Wärmemenge", „Temperatur" nehmen wir als bekannt an [1]).

Wir haben

$$dQ = dU + dA = Y_1 dx_1 + Y_2 dx_2 + \cdots + Y_n dx_n,$$

wo dQ die bei einer infinitesimalen quasistatischen Zustandsänderung dem System zugeführte Wärmemenge, dU die Änderung seiner inneren Energie, dA die von ihm nach außen geleistete Arbeit bedeuten, und $Y_i\,(i = 1, 2 \ldots n)$ Funktionen der Zustandsparameter sind.

Wir nennen ein System „thermisch homogen", wenn alle seine Teile so miteinander gekoppelt sind, daß sie alle in jedem Moment der Zustandsänderung eine und dieselbe Temperatur haben.

Wir nennen eine Zustandsänderung „adiabatisch", wenn die infinitesimalen Parameteränderungen während ihres Verlaufes ausnahmslos die Gleichung

$$Y_1 dx_1 + Y_2 dx_2 + \cdots + Y_n dx_n = 0$$

befriedigen [2]). Anderenfalls nennen wir die Zustandsänderung „nichtadiabatisch".

§ 2. **Axiom A** (Entropieaxiom). Wenn das Integral $\int_1^2 dQ$ längs einem quasistatischen Wege zwischen zwei Zuständen

---

[1]) Ihre kritisch durchdachte Festlegung findet man in der oben zitierten Arbeit von Caratheodory, und auf dessen Besprechung soll hier nicht eingegangen werden. Siehe auch C. Caratheodory: Über die Bestimmung der Energie usw. Berl. Ber. 1925.

[2]) Was nicht besagt, daß das System dabei stets von der Außenwelt adiabatisch isoliert sein muß. Man denke an ein System von zwei Gasen, die voneinander durch einen beweglichen adiabatisch isolierenden Stempel getrennt sind. Man kann dieses System eine Zustandsänderung durchlaufen lassen, bei welcher fortwährend $dQ = dQ_1 + dQ_2 = 0$ ist, dabei wird aber $dQ_1 = -dQ_2 \neq 0$ sein können, und diese Wärmemengen werden die beiden Teile — da sie voneinander adiabatisch isoliert sind — von der Außenwelt holen bzw. an sie abgeben müssen.

1 und 2 eines thermisch homogenen[1]) Systems von Null verschieden ist, so kann das System nicht aus dem einen dieser Zustände in den anderen längs einem adiabatischen quasistatischen Wege übergeführt werden.

Aus diesem Axiom folgt, daß in beliebiger Nähe jedes Zustandes sich stets adiabatisch unerreichbare[2]) Zustände befinden. Aus dieser Tatsache aber läßt sich — wie Caratheodory gezeigt hat, das Bestehen des integrierenden Nenners von dQ und der Entropie ableiten.

Damit ist aber nur erreicht, daß der Ausdruck dQ auf dieselbe Form zurückgebracht werden kann, wie die übrigen Terme der Identität.

$$dQ - Y_1 dx_1 - Y_2 dx_2 - \cdots - Y_n dx_n = 0,$$

nämlich auf die des Produktes einer Funktion der Zustandsparameter mit einem Differential:

$$dQ = TAS.$$

Wir können sagen, daß das Axiom A genügt, um das Theorem von der Existenz der Entropie abzuleiten. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik ist aber damit noch nicht erschöpft.

Was ist der zweite Hauptsatz? Wir kennen zwei typische Formulierungen desselben: von W. Thomson „kein Perpetuum Mobile zweiter Art ist möglich", und von Clausius: „es ist nicht möglich, in einem Kreisprozesse Wärme in Arbeit zu verwandeln ohne zugleich eine Wärmemenge von einem wärmeren zu einem kälteren Körper überzuführen".

Wir werden sehen, daß diese zwei Formulierungen sich nicht decken.

§ 3. Um den Satz von W. Thomson zu ermitteln, ist es nötig, zu dem Axiom A noch die zwei folgenden hinzuzufügen[3]):

Axiom B (Koppelungsaxiom). Es ist nur eine einzige thermische Koppelungsart möglich.

Damit ist gemeint, daß, wenn zwei Systeme so miteinander gekoppelt sind, daß — unter Beibehaltung des Gleichgewichts — Wärmeaustausch zwischen ihnen stattfindet, dieses nur möglich ist, wenn ihre

---

[1]) Vgl. § 5 dieser Arbeit.

[2]) Gemeint wird: „quasistatisch-adiabatisch unerreichbare", denn nur dieses ist für das Bestehen der Entropie maßgebend. Vgl. § 8.

[3]) (Anm. b. Korrektur): Es wäre besser gewesen, das Eindeutigkeitsaxiom dem Koppelungsaxiom vorangehen zu lassen.

Temperaturen (und nicht etwa anstatt dessen irgendwelche andere Funktionen der Zustandsparameter) gleich sind[1]), und

Axiom C (Eindeutigkeitsaxiom). Das Integral $\oint dS$ längs einem geschlossenen Wege ist stets gleich Null.

Das Axiom *B* ist notwendig, denn sonst könnte man auf einem geschlossenen Wege, trotzdem das System mit einem einzigen Wärmereservoir von konstanter Temperatur T_0 in Wärmeaustausch stünde, einen Integralwert $\oint T dS \neq 0$ bekommen, d. h. in einem Kreisprozesse aus einem Reservoir von konstanter Temperatur Wärme schöpfen und in Arbeit verwandeln[2]).

Das Axiom C ist auch notwendig, denn ohne dieses wäre ein Kreisprozeß denkbar, bei welchem das System selber bei Wärmeaustausch zwar dieselbe konstante Temperatur T_0, wie das Wärmereservoir hätte, der

---

[1]) Ein Gegenbeispiel bildet der Fall von Koppelung „nach dem Terme dA", z. B. bei Koppelung bezüglich der Druckarbeit: zwei Systeme können so die Arbeit austauschen, daß entweder ihre Drucke, oder aber nur die Totalkräfte, die sie aufeinander ausüben, gleich sind, ohne daß dabei die Drucke gleich sind.

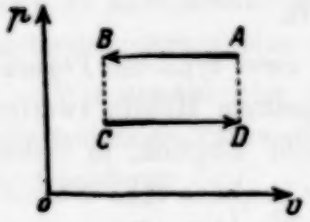


Fig. 1.

Dank diesem Umstande kann man aus einem einzigen Arbeitsreservoir von konstantem Druck Arbeit schöpfen (und etwa in Wärme verwandeln) lassen:

Das System sei eine durch zwei gleich große bewegliche Stempel *a* und *b* abgeschlossene Gasmenge, das Arbeitsreservoir — eine unendlich große Gasmenge, die durch zwei verschieden große Stempel 1 und 2 abgeschlossen ist. Man kann abwechselnd den Stempel 1 auf den Stempel *a* und den Stempel 2 auf den Stempel *b* drücken lassen. Im ersten Falle hat man $dA = p_1 S dl$ für das System, $dA' = p S_1 dl'$ für das Reservoir, wo S bzw. S_1 die Querschnitte der Stempel *a* und 1, p_1 und p die Drucke des Systems und des Reservoirs, und dl bzw. dl' die Verschiebungen der beiden Stempel bedeuten. Im zweiten Falle hat man analog $dA = p_2 S dl$ und $dA' = p S_2 dl'$.

Offenbar ist stets $dl = dl'$. Da aber $dA = -dA'$ sein muß, so hat man

$$p_1 S = p S_1 \quad \text{und} \quad p_2 S = p S_2.$$

Mit Hilfe dieser Koppelungen kann man das System den in der Fig. 1 vorgestellten Kreisprozeß ausführen lassen. Die vom System in diesem Kreisprozesse gewonnene Arbeit ist:

$$-\left\{\int_A^B p_1 S dl + \int_C^D p_2 S dl\right\} = -\left\{p_1 \int_A^B dv + p_2 \int_C^D dv\right\} = -(p_1 - p_2)(V_B - V_A).$$

Sie ist positiv und ist aus einem einzigen Reservoir von konstantem Drucke geschöpft.

Auf die Bedeutung, welche die Vieldeutigkeit der Koppelungsarten in diesem Verbande haben kann, hat mich P. Ehrenfest aufmerksam gemacht.

[2]) Vgl. die Analogie der vorhergehenden Fußnote.

Integralwert $\oint dQ = T_0 \oint dS$ aber, wegen der Möglichkeit für $\oint dS \neq 0$, von Null verschieden sein könnte [1]).

Die Axiome A, B und C sind aber auch hinreichend, damit die Forderung entsteht, daß man für das Gewinnen von Arbeit aus Wärme in einem Kreisprozesse mehr als ein Wärmereservoir gebrauchen muß: unter Berücksichtigung dieser Axiome findet man nämlich, daß stets $\oint dQ$ gleich Null sein wird, wenn man den Wärmeaustausch nur mit einem einzigen Wärmereservoir zuläßt [2]).

§ 4. Die Axiome A, B und C sind auch für das Zustandekommen des Clausiusschen Prinzips notwendig [3]), sie sind aber nicht hin-

---

[1]) Daß für $T \neq 0$ die Koeffizienten Y_i keine Singularitäten aufweisen, welche für die Vieldeutigkeit der Funktion S Anlaß geben könnten, ist wohl leicht annehmbar. Bei dem Nullpunkt der absoluten Temperatur könnte das Nullwerden der Y_i bereits eine derartige Unbestimmtheit $\left(\frac{Y_i}{T} = \frac{0}{0}\right)$ in dem Differentialdrucke dS erzeugen, bei welcher S vieldeutig sein würde. Der Nullpunkt der absoluten Temperatur würde übrigens auch trotz der Gültigkeit des Axioms C Anlaß zum Durchbrechen des Thomsonschen Satzes geben. Wenn man nämlich in einem Carnotschen Kreisprozesse die Temperatur des kälteren Reservoirs gerade gleich Null setzen könnte, dann hätte man $Q_2 = \int dQ = 0 \int dS = 0\,(S_B - S_A)$, wo ja die Differenz der Entropien eine endliche wäre.

[2]) Es sei denn, daß man den Nullpunkt der absoluten Temperatur erreicht. Bezüglich des Nullpunktes kann zweierlei Haltung angenommen werden: entweder man erklärt ihn durch ein besonderes Axiom als unerreichbar, dann gilt das Thomsonsche (und auch das Clausiussche) Prinzip „für alle physikalisch erreichbaren Zustände", oder aber erklärt man, daß das Prinzip „für alle Prozesse" gültig ist, „bei denen der Nullpunkt nicht erreicht wird".

[3]) Daß das Bestehen der Entropie und deren Eindeutigkeit darin enthalten sind, folgt bereits aus ihrer Ableitung aus dem zweiten Hauptsatze, die Clausius selber gegeben hat. Aus den Axiomen A und C folgt ferner, daß zwei adiabatische Wege W_a und W_b, welche durch zwei Enden a und b eines Stückes Isotherme gehen, keinen gemeinsamen Punkt haben können. Will man also einen Kreisprozeß ausführen, der die Isotherme ab als einen Teil enthält, so muß man die Adiabaten W_a und W_b noch einmal durch eine Nichtadiabate überbrücken, und zwar darf sie auch, wenn es eine Isotherme (cd) sein kann, nicht dieselbe Temperatur wie die Isotherme ab haben (sonst würde man wieder

$$\oint dQ = T_1 \int_a^b dS + T_1 \int_c^d dS = T_1 (S_b - S_a) + T_1 (S_d - S_c) = 0$$

haben, denn $S_b = S_c$ und $S_a = S_d$). Damit aber auf dem zweiten Wege — wie das Clausiussche Prinzip verlangt — die Wärme an ein Reservoir von einer anderen Temperatur $T_2 \neq T_1$ abgegeben wird, muß es ausgeschlossen sein, daß dieses Reservoir und das System verschiedene Temperaturen haben können. Das Axiom B ist also auch hier notwendig.

reichend; für seine vollständige Begründung ist nämlich noch das folgende Axiom nötig:

Axiom D (Temperaturaxiom). Die absolute Temperatur hat für alle Wärmezustände ein und dasselbe Vorzeichen.

In der Tat, ohne diese Bedingung würde man einen Carnotschen Kreisprozeß ausführen können, der eine Isotherme von positiver und eine von negativer absoluter Temperatur enthielte, und dann würde es möglich sein, aus den beiden Wärmereservoiren Wärme zu schöpfen[1]), es würde beim Verwandeln von Wärme in Arbeit keine Wärme von einer höheren nach einer tieferen Temperatur übergehen, wie es das Prinzip von Clausius verlangt.

Daß die absolute Temperatur ein unveränderliches Vorzeichen hat, wird als etwas Selbstverständliches angenommen. Aus dem Vorhergehenden sehen wir nun, wie wesentlich diese Eigenschaft für das Clausiussche Prinzip ist[2]).

Für das Thomsonsche Prinzip ist hingegen das Axiom D nicht notwendig, jenes Prinzip besagt ja nur, daß man sich mehr als eines Wärmereservoires bedienen müsse, um in einem Kreisprozesse Wärme in Arbeit zu verwandeln.

Wir sehen also, daß die beiden Prinzipien nicht dasselbe aussagen, und auch, daß aus dem Bestehen der Entropie allein weder das Thomsonsche, noch das Clausiussche Prinzip ableitbar sind[3]).

§ 5. **Bemerkung.** Das Axiom A gilt nur für thermisch homogene Systeme. Ein System, das aus zwei (oder mehr) adiabatisch voneinander getrennten, aber z. B. nach dem Drucke gekoppelten Teilen von

---

[1]) Analog dazu, wie man aus den beiden „Arbeitsreservoiren" in einem Kreisprozeß Arbeit schöpfen kann, der durch das Schema der Fig. 2 dargestellt ist. Man denke etwa an eine Spiralfeder, die im Gebiete der Längen (l_1, l_2) bei höheren Temperaturen sich auszudehnen und bei tieferen sich zusammenzuziehen trachtet.

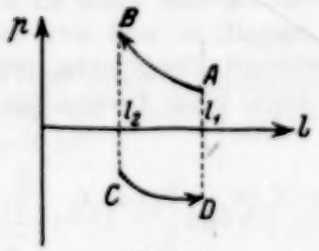


Fig. 2.

[2]) Bei der Deutung der absoluten Temperatur in der klassischen statistischen Mechanik ergibt sich von selbst, daß sie, als mittlere kinetische Energie der Moleküle nur positiv sein kann. Sieht man sich nun gezwungen — etwa wegen der Quantentheorie —, von dieser Deutung abzuweichen, so verlangt das Axiom D eine besondere statistische Interpretation.

[3]) Dadurch erklärt es sich auch, warum die verschiedenen Analogien, die man zu dem zweiten Hauptsatze aufzustellen versuchte, nicht bis zum Ende durchführbar waren.

verschiedener Wärmekapazität besteht, kann sehr wohl quasistatisch adiabatisch aus einem Zustande in einen anderen übergeführt werden, auch dann, wenn diese zwei Zustände längs einem nicht adiabatischen Wege (mit dem totalen Integralwerte $\int dQ \neq 0$) ineinander überführbar sind. Der Ausdruck

$$dQ = c_1 dT_1 + p dv_1 + c_2 dT_2 + p dv_2$$

hat nämlich bereits im Falle, daß die beiden Teile aus idealen Gasen bestehen, keinen integrierenden Nenner [1]). Wären aber in der unmittelbaren Nähe jedes Zustandes solche Zustände, die mit der Gleichung $dQ = 0$ nicht erreichbar wären, so würde er — wie Caratheodory gezeigt hat [2]) — einen integrierenden Nenner haben. Daraus sehen wir, daß das System bei Zustandsänderungen, die der Gleichung $dQ = 0$ genügen, beliebige Punkte in der Nähe des Anfangszustandes erreichen kann, also auch solche, die andererseits unter $dQ \neq 0$ erreichbar sind.

Trotzdem genügt auch ein solches System dem Clausiusschen Prinzip. Dies kann leicht aus der Forderung abgeleitet werden, daß in einem geschlossenen Kreisprozesse $\oint dQ \neq 0$ sein muß, kombiniert mit der Tatsache, daß auf demselben Wege $\oint \frac{dQ_1}{T_1} = 0$ und $\oint \frac{dQ_2}{T_2} = 0$ ist.

§ 6. Aus den Axiomen A, B, C und D folgen gleichzeitig vier äquivalente Formulierungen des „zweiten Hauptsatzes für quasistatische Prozesse“ [3]).

In einem quasistatischen Kreisprozesse

1. kann nicht Wärme in Arbeit verwandelt werden, ohne daß zugleich eine entsprechende Wärmemenge von einem wärmeren zu einem kälteren Körper übertragen wird;

2. kann nicht Wärme von einem kälteren zu einem wärmeren Körper übertragen werden, ohne daß zugleich eine entsprechende Menge Arbeit in Wärme verwandelt wird;

---

[1]) Die Integrierbarkeitsforderung ist nämlich

$$Y_1\left(\frac{\partial Y_2}{\partial x_3} - \frac{\partial Y_3}{\partial x_2}\right) + Y_2\left(\frac{\partial Y_3}{\partial x_1} - \frac{\partial Y_1}{\partial x_3}\right) + Y_3\left(\frac{\partial Y_1}{\partial x_2} - \frac{\partial Y_2}{\partial x_1}\right) = 0$$

für den Pfaffschen Ausdruck mit drei Parametern. Diese Bedingung ist aber in unserem Beispiel verletzt, wenn $c_1 \neq c_2$ ist.

[2]) l. c.

[3]) Während der Abfassung dieser Arbeit ist die Notiz von Arthur E. Ruark, The Proof of the Corollary of Carnots Theorem (Phil. Mag. **49**, 584, 1925) erschienen, welche auch auf die Möglichkeit einer der zwei letzteren Formulierungen hinweist.

3. kann nicht Arbeit in Wärme verwandelt werden, ohne daß zugleich eine entsprechende Wärmemenge von einem kälteren zu einem wärmeren Körper übertragen wird;

4. kann nicht Wärme von einem wärmeren zu einem kälteren Körper übertragen werden, ohne daß zugleich eine entsprechende Wärmemenge in Arbeit verwandelt wird.

Die zwei letzten Formulierungen zeigen, daß der II. Hauptsatz an sich durchaus keine Dissipation von Energie bedeutet. Ihre gleichzeitige Betrachtung kann uns noch mehr lehren, wenn wir uns von der Beziehung des II. Hauptsatzes zu der Irreversibilität der Naturvorgänge Rechenschaft geben wollen.

§ 7. Denken wir uns nämlich neben der wirklichen „normalen" Welt noch eine „verkehrte", in welcher alle irreversiblen Vorgänge den entgegengesetzten Richtungssinn haben. Lassen wir in beiden Welten ein und dasselbe System einen Carnotschen Kreisprozeß ausführen und denken wir, daß in beiden Fällen die zwei Wärmereservoire nicht vollständig gut voneinander isoliert sind. (Der Einfachheit halber wollen wir dieses als die einzige Ursache für die Irreversibilität des Prozesses annehmen; das wird genügen, um an unserem Beispiele das Wesentlichste zu erläutern.)

Im ersten Falle wird während eines Kreisprozesses eine gewisse Wärmemenge Q' von dem wärmeren zu dem kälteren Reservoir durchsickern. Das wirklich an das kältere Reservoir übertragene Quantum Wärme wird nicht dem Q_2 gleich sein, das bei der vollständigen Isolation während des Kreisprozesses übertragen wäre (bei vorgeschriebenem dA), sondern wird $Q_2 + Q'$ sein; ebenfalls wird dem wärmeren Reservoir außer dem Quantum Q_1 noch Q' entzogen. Wir erhalten also

$$\frac{dA}{Q_1 + Q'} = \frac{(Q_1 + Q') - (Q_2 + Q')}{Q_1 + Q'} < \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Somit erscheint der Quotient

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

als die obere Grenze des ökonomischen Koeffizienten.

Im zweiten Falle wird während eines Kreisprozesses eine Wärmemenge Q'' von dem kälteren zu dem wärmeren Reservoir durch-

sickern, und wenn wir den früheren Wert dA vorschreiben und von derselben Temperatur T_1 ausgehen, werden wir erhalten:

$$\frac{dA}{Q_1 - Q''} = \frac{(Q_1 - Q'') - (Q_2 - Q'')}{Q_1 - Q''} > \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1},$$

so daß nun

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

als die untere Grenze des ökonomischen Koeffizienten erscheinen wird.

Wegen der Möglichkeit, die Wärme außer auf dem reversiblen Wege (also unter Umwandlung eines Teiles der Wärmemenge Q_1 in Arbeit oder umgekehrt), noch auf irreversible Weise unmittelbar von einem der Wärmereservoire zu dem anderen zu übertragen, verliert die Hälfte der Formulierungen des Clausiusschen Satzes ihre Gültigkeit[1]); in der „normalen" Welt bleiben die zwei ersten, in der „verkehrten" — die zwei letzten erhalten.

Alle Eigenschaften der Gleichgewichtszustände und der quasistatischen Zustandsänderungen bleiben aber in den beiden Welten, den Axiomen A, B, C und D zufolge, dieselben.

§ 8. Bei näherem Besehen erkennen wir aber, daß die ganze Theorie der quasistatischen Zustandsänderungen auch dann gültig bliebe, wenn die Reihenfolgen der Zustände, die ein System während eines irreversiblen Prozesses annimmt, tatsächlich umkehrbar wären. Dazu ist es nützlich, den Unterschied zwischen den Begriffen „Unerreichbarkeit" und „Irreversibilität" und ihre Beziehung zu der ganzen Theorie einmal ins Auge zu fassen.

Der Ausdruck „Unerreichbarkeit", insofern er zur Begründung der Behauptung, daß dQ einen integrierenden Nenner hat, gebraucht wird, bezieht sich auf eine Gleichung (die Pfaffsche Gleichung:

$$Y_1 dx_1 + Y_2 dx_2 + \cdots + Y_n dx_n = 0),$$

welche die Zeit überhaupt nicht enthält. Diese Gleichung definiert nur eine Beziehung zwischen den Parameteränderungen, welche den jeweiligen adiabatischen Zustandsänderungen entsprechen; aus ihr kann man ablesen, welche sukzessiven Gleichgewichtszustände auf einem adiabatischen Wege liegen können, man kann aus ihr aber nicht ablesen, in welcher Richtung dieser Weg mit wachsender Zeit durchlaufen

[1]) Denn Q'' kann auch gleich Q_2 oder gar noch größer sein; in der „verkehrten" Welt würden also die Formulierungen 1 und 2 nicht gelten.

werden muß, ob in beiden oder nur in einer. Zwei Zustände, welche auf einem adiabatischen Wege auf zwei verschiedenen Seiten eines gegebenen Zustandes liegen, würden im Hinblick auf diese Gleichung stets „erreichbar" sein — auch dann, wenn dieser Weg im Hinblick auf die Zeitfolge „irreversibel" sein sollte. Ob ein gewisser Zustand aus einem gegebenen adiabatisch-quasistatisch erreichbar ist, hängt nur von den Koeffizienten dieser Pfaffschen Gleichung ab und von nichts anderem. Wir schließen also erstens, daß es für das Bestehen der Entropie irrelevant ist, ob die quasistatischen Prozesse selber reversibel sind oder nicht.

Betrachten wir nun die Reihenfolgen der Zustände, welche während eines — im gewöhnlichen Sinne — irreversiblen Prozesses durchlaufen werden, so wollen wir zunächst davon absehen, daß sie in Wirklichkeit irreversibel sind. Wir nennen diese Reihenfolgen „nichtstatische" Zustandsänderungen.

Der Zustand eines Systems in jedem Augenblicke eines nichtstatischen Prozesses wird nicht durch dieselbe Anzahl n der Parameter $x_1, x_2, \ldots x_n$ definiert, wie im Falle eines quasistatischen Prozesses: sobald ein nichtstatischer Prozeß beginnt, wird die Homogenität bezüglich einiger dieser Parameter zerstört, man hat sofort Temperatur- oder Druck- ... oder Konzentrationsgefälle.

[Oft (bei turbulenten Prozessen) kann man dann auch dem kleinsten Teile des Systems keine bestimmten Werte dieser Parameter zuschreiben. Bei langsam verlaufenden Prozessen (vor allem wenn das System aus festen Körpern oder Flüssigkeiten besteht) darf man jedoch wohl (mit guter Annäherung) jedem Punkte des Systems bestimmte Werte jener Parameter zuschreiben, welche aber von Punkt zu Punkt variieren. Es sind dann Zustände, welche durch unendlich viele Parameterwerte definiert werden.]

Wenn wir den Gleichgewichtszustand eines Systems durch einen Punkt in einem n-dimensionalen Parameterraume dargestellt denken, so müssen wir sagen, daß, sobald ein nichtstatischer Prozeß beginnt, der darstellende Punkt diesen Raum verläßt. [Im Falle der langsamen nichtstatischen Vorgänge können wir, wenn wir die verschiedenen Teile des Systems durch Kontinuums approximieren, von einem „unendlich-dimensionalen" Raume sprechen, von dem der n-dimensionale eine niedere Mannigfaltigkeit bildet und in den der darstellende Punkt aus diesem n-dimensionalen Raume heraustritt. Darin beschreibt er einen Weg, der seinen Beginn- und Endpunkt in dem n-dimensionalen Raume hat.]

Die nichtstatischen Zustandsänderungen werden also nicht im n-dimensionalen Raume abgebildet, für welchen die bewußte Pfaffsche Gleichung gilt[1]), und haben daher keine Beziehung zu der Frage, ob aus einem gewissen Punkte dieses Raumes ein anderer Punkt längs eines dieser Gleichung gehorchenden Weges zufolge erreichbar oder unerreichbar ist.

Wir schließen daher zweitens, daß auf jene Unerreichbarkeit die eventuelle Reversibilität der nichtstatischen Prozesse keinen Einfluß haben würde.

Wir sehen also: die quasistatische adiabatische Unerreichbarkeit gewisser Zustände in der Nähe eines gegebenen Zustandes hat mit der Frage nach der Irreversibilität irgendwelcher Vorgänge nichts zu tun; im speziellen ist sie keine Folge der Irreversibilität nichtstatischer Prozesse. Dies ist der Grund, warum in der vorliegenden Darstellung das „Axiom II“ von Caratheodory durch das obige „Axiom A“ ersetzt ist.

Der zweite Hauptsatz für quasistatische Zustandsänderungen[2]) wäre also auch dann nicht durchbrochen, wenn man ein Mittel entdecken würde, um nichtstatische Vorgänge reversibel zu machen. Allerdings würde er dann seinen Sinn verlieren für Prozesse, welche beliebig stark von den quasistatischen abweichen: alle vier Formulierungen wären durchbrochen, und der ökonomische Koeffizient würde keine Grenzen haben. Dies besagt: die Irreversibilität nichtstatischer Vorgänge hat keine Bedeutung für das Bestehen der Entropie, ist aber ganz wesentlich für die Gültigkeit des Clausiusschen Satzes für die reellen Vorgänge[3]).

---

[1]) Ihre Energiebilanz könnte man im Falle langsamer Prozesse durch eine unendlich vielgliedrige, und zwar nicht holonome Gleichung ausgedrückt denken.

[2]) Und für solche, die wenig davon abweichen.

[3]) Vergleichen wir die im § 5 besprochenen thermisch nichthomogenen Systeme, welche quasistatische Zustandsänderungen durchmachen, mit den thermisch nicht homogenen Systemen, welche nichtstatische Zustandsänderungen durchmachen. Lassen wir uns nicht dadurch stören, daß für diese letzteren der Ausdruck dQ aus unendlich vielen Termen bestehen würde. Das Gemeinsame bei den beiden Gruppen ist, daß für sie beide der Ausdruck dQ „nicht holonom“ ist, d. h. keinen integrierenden Nenner hat. Infolgedessen können beide Systeme einen Kreisprozeß ausführen, bei welchem auf einem Teile des Weges Wärme von einem einzigen Reservoir von konstanter Temperatur gewonnen wird, auf dem übrigen Teile des Weges die durch das ganze System gewonnene Wärmemenge dQ fortwährend Null ist. Der wesentliche Unterschied ist aber, daß auf einem solchen „adiabatischen“ Wege ein System der ersten Gruppe doch nicht adiabatisch von der Außenwelt isoliert sein kann (sonst — wegen der adiabatischen

§ 9. Es sei hier die folgende Bemerkung erlaubt: die Thermodynamik würde an begrifflicher Durchsichtigkeit sehr gewinnen, wenn man 1. die Bedingungen für das Zustandekommen von nichtstatischen Prozessen, 2. ihre Irreversibilität und 3. die Bestimmung ihres Richtungssinnes durch explizite Axiome festlegte, die als eine besondere III. Gruppe von Axiomen (Irreversibilitätsaxiomen) neben der II. Gruppe: der Axiome A, B, C und D (zu denen wohl auch das Axiom von Nernst hinzugefügt werden dürfte) und der I. Gruppe der Axiome, die zur Definition der inneren Energie, Wärmemenge und Temperatur dienen (Axiome des I. Hauptsatzes) hervorgehoben wären.

Der „II. Hauptsatz für alle reellen Vorgänge" ergibt sich aus der Kombination der beiden letzten Gruppen.

Die Beziehung dieser dritten Gruppe von Axiomen zu der zweiten Gruppe kann durch das folgende Schema ausgedrückt werden:

a) Für quasistatische Vorgänge sind alle vier Formulierungen des Clausiusschen Satzes gültig, unabhängig von der Irreversibilität nichtstatischer Vorgänge.

b) Für die Gesamtheit von quasistatischen und nichtstatischen Vorgängen falls diese letzteren auch reversibel sind, verlieren alle vier Formulierungen ihre Gültigkeit.

c) Für die Gesamtheit von quasistatischen und nichtstatischen Vorgängen falls diese letzteren irreversibel sind, sind zwei von den vier Formulierungen gerettet, und zwar hängt es von dem Richtungssinne der erlaubten nichtstatischen Vorgänge ab, ob es die zwei ersten oder die zwei letzten sind.

d) Sollten auch die quasistatischen Vorgänge irreversibel sein, so würde dies auf das Bestehen der Entropie keinen Einfluß haben, weil es ja die Koeffizienten Y_i der bewußten Pfaffschen Gleichung nicht verändern würde. Aus demselben Grunde würde es auch kein neues Integral dieser Gleichung schaffen.

Isolation untereinander — würde jeder seiner Teile keine Wärme erhalten, und dieses würde die Veränderlichkeit der Parameter zu stark einschränken) — es müssen also außer dem ersten Wärmereservoir noch andere da sein und darunter (wie man zeigen kann) unbedingt auch solche, die — im ganzen — von dem System Wärme aufnehmen. Ein System der zweiten Gruppe darf hingegen während des ganzen adiabatischen Teiles des Kreisprozesses von der Außenwelt adiabatisch isoliert bleiben, denn jeder seiner Teile kann die nötige Wärme von den Nachbarteilen erhalten. Dieses ist der Grund, warum unter der Berücksichtigung der nichtstatischen Prozesse, von den vier Formulierungen des Clausiusschen Prinzips nur dann etwas übrigbleiben kann, wenn die nichtstatischen Prozesse zumindest in einer Richtung verboten sind.

Es würde aber keinen Sinn mehr haben, von Kreisprozessen und allem was damit zusammenhängt zu sprechen[1]).

§ 10. Die Gegenüberstellung der Bemerkungen a, b und c kann auch dazu beitragen, die Kluft zwischen der klassischen Thermodynamik und der kinetischen Theorie der thermodynamischen Erscheinungen zu überbrücken; sie zeigt, wieviel von der Thermodynamik noch übrigbleiben würde, falls man sie — alle Konsequenzen aus der kinetischen Theorie ziehend — auch auf die Perioden des verkehrten Verlaufes der Vorgänge ausbreiten wollte[2]).

Leiden, 18. Juli 1925.

---

[1]) Die Bemerkung d muß — trotz ihrer vollkommenen Abstraktheit vom physikalischen Gesichtspunkte aus — erwähnt werden, denn sie beleuchtet von einer neuen Seite die mathematischen Beziehungen, die im II. Hauptsatze enthalten sind, und zeigt einmal mehr, eine wie sehr verschiedene Rolle in der Thermodynamik die Axiome der II. und III. Gruppe spielen.

[2]) Man hat im Anfang geglaubt, daß durch das Boltzmannsche H-Theorem die unaufhaltbare Vermehrung der Entropie (mit welcher man den ganzen II. Hauptsatz identifizierte) auf Grund von kinetischen Auffassungen wirklich bewiesen war, wo in der klassischen Thermodynamik der II. Hauptsatz nur als ein Postulat erschien. Bei näherer Betrachtung ergibt sich aber, daß beide Theorien sich auf Axiome stützen müssen, die in ihren beiden Sprachen eigentlich dasselbe aussagen: Ausgleichung von Temperaturen, Drucken usw. in der klassischen Thermodynamik; Stoßzahlansatz in der kinetischen Theorie. Beide Theorien gehen also ziemlich von demselben Axiom aus. Nur erscheint es in der kinetischen Theorie — weil es unter die Lupe genommen ist — nicht so bedingungslos gültig, wie in der klassischen Thermodynamik; ja sogar mehr: die Perioden, in denen es nicht erfüllt ist und in denen alle Erscheinungen einen verkehrten Verlauf zeigen, ergeben sich als gleich wahrscheinlich mit denjenigen, in denen sie den „normalen" Verlauf zeigen. Eine Diskrepanz zwischen der klassischen Thermodynamik und der kinetischen Theorie entsteht in dem Augenblick, wo man die unbedingte Ausgleichung von Temperaturen, Drucken usw. — und somit die zwei ersten Formulierungen des II. Hauptsatzes — bis ins unendliche gelten lassen will.

Über die Nullpunktsentropie kondensierter Gase.

Von **Franz Simon** in Berlin.

(Eingegangen am 7. August 1925.)

Durch äußere Gründe war ich bisher verhindert, auf die Erwiderung der Herren Eucken und Fried[1]) auf meine Bemerkungen zu der Arbeit der Autoren über die Nullpunktsentropie kondensierter Gase zu antworten.

1. Zum ersten Punkt, der die Unsicherheit der Extrapolation der spezifischen Wärmen mehratomiger nicht regulär kristallisierender Substanzen behandelte, geben die Herren Eucken und Fried zu, daß sie in ihrer Arbeit die Angaben über die Fehlergröße nicht genügend begründet haben, und holen dies jetzt nach. Ihre Ausführungen vermögen mich jedoch nicht zu überzeugen. Ich möchte hier nur darauf hinweisen, daß ein wellenförmiger Verlauf der C,T-Kurve schon öfter beobachtet wurde. So findet man eine weitere Einsenkung beim Quecksilber ($T = 17^0$, $AW = 2{,}0$), beim Benzol (T 200^0, $AW = 1{,}7$), beim Traubenzucker ($T = 230^0$, $AW = 1{,}7$), also bei Werten der Atomwärme (AW), bei denen bei einer Reihe der untersuchten kondensierten Gase die Messungen aufhören. Die Frage kann natürlich nur durch Bestimmung der spezifischen Wärmen bei noch tieferen Temperaturen entschieden werden. Dies ist bereits in Angriff genommen, die Arbeiten müssen aber infolge des Umbaues des physikalisch-chemischen Instituts für einige Zeit ruhen. Obwohl ich das Nichtverschwinden der Entropie am absoluten Nullpunkt prinzipiell durchaus für möglich, wenn auch bei Kristallen nicht gerade für sehr wahrscheinlich halte, so ist meiner Meinung nach das experimentelle Material bisher nicht derart, daß man diese Behauptung mit Sicherheit aufstellen könnte.

2. Ferner habe ich darauf hingewiesen, daß man den Befund der Herren Eucken und Fried mit dem Nernstschen Theorem vereinbaren kann, wenn man mit Schottky annimmt, daß im Kristall energetisch nur sehr wenig verschiedene Orientierungsrichtungen bestehen[2]). Der Hinweis auf diese Erklärungsmöglichkeit schien mir deswegen notwendig, weil sie von den Herren Eucken und Fried gar nicht erwähnt wurde und sie dem Fernerstehenden kaum bekannt sein dürfte. Auf diese Frage werde ich in zwei demnächst erscheinenden Arbeiten über die Anwendbarkeit

---

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 150, 1925.

[2]) Auf die Innsbrucker Besprechungen konnte ich nicht eingehen, weil keiner der beteiligten Herren bisher etwas darüber veröffentlicht hat.

des Nernstschen Theorems auf Lösungen und auf Flüssigkeiten des näheren zurückkommen.

3. Bei der neuerlichen Berechnung der Verdampfungswärme des Wasserstoffs ist den Herren Eucken und Fried wiederum ein Fehler unterlaufen. Das Molvolumen des Dampfes berechnet sich nach den Messungen von Kamerlingh Onnes und de Haas zu 1670,6 ccm (nicht 1682,9) bei $T = 20^0$, die Verdampfungswärme infolgedessen zu 217,4 cal (nicht 219,0). Ich habe schon in der vorigen Arbeit im einzelnen dargelegt, daß die von uns direkt gemessenen Werte mit den aus der in Leiden beobachteten Dampfdruckkurve berechneten am Siedepunkt sehr genau übereinstimmen. Im übrigen sieht man aus den direkten Messungen von Keesom, daß der Einfluß des Wärmestromes nicht vollkommen korrigiert worden ist. Er findet nämlich bei verschiedenen Verdampfungsgeschwindigkeiten nicht dieselbe Verdampfungswärme. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen errechnet sich nun auch aus seinen Messungen ein Wert der wahren Verdampfungswärme, der mit unserem übereinstimmt. Abschließend kann man sagen, daß bisher kein Grund vorliegt, an meiner Berechnung der chemischen Konstanten des Wasserstoffs etwas zu ändern.

Berlin, Phys.-chem. Institut der Universität, 6. August 1925.

Autorenregister.

Anderson, Wilhelm. Die physikalische Natur der Sonnenkorona. I. S. 273.

Back, E. Regelwidrige Zeemaneffekte von Multipletts I. Stufe. S. 579.

Bäcklin, Erik. Das $K\alpha_{1,2}$-Dublett der leichteren Elemente und die Abhängigkeit der Röntgenspektren von der chemischen Bindung. S. 547.

Beck, Guido. Zur Theorie binärer Gravitationsfelder. S. 713.

Becker, Richard. Elastische Nachwirkung und Plastizität. S. 185.

Beckman, W. J. und Oudt, F. W. Methode zur Bestimmung des Reflexionsvermögens der Metalle als Funktion von Wellenlänge und Temperatur S. 831.

Bollnow, Otto Friedr. Zur Gittertheorie der Kristalle des Titanoxyds, Rutil und Anatas. S. 741.

Born, M. und Jordan, P. Zur Quantentheorie aperiodischer Vorgänge. S. 479.

Bouma, T. Intensitätsverhältnisse einiger Interkombinationslinien. S. 658.

Cassel, Hans. Zur Theorie der metallischen Leitung. S. 477.

Chaturvedi, R. K. Über eine ernstliche Schwierigkeit in der Bestimmung der Zahl der vom Bohrschen Atom ausgestrahlten Schwingungen. S. 660.

Dember, H. Über eine Beeinflussung der lichtelektrischen Elektronenemission durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen. S. 529.

Dieke, G. H. Über die Intensitäten in den Bandenspektren. S. 161.

Döpel, Robert. Über den selektiven Photoeffekt am Strontium. S. 237.

Ehrenfest-Afanassjewa, T. Zur Axiomatisierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. S. 933.

Estermann, J. Über den Einfluß der Strahldichte sowie der geometrischen Dimensionen auf die Bildung von Niederschlägen durch Molekularstrahlen. S. 320.

Ewald, W. Über die visuelle Vergleichung der Intensitäten verschiedenfarbiger Lichtquellen. S. 333.

Ewald, W. s. Flügge.

Fermi, E. und Rasetti, F. Über den Einfluß eines wechselnden magnetischen Feldes auf die Polarisation der Resonanzstrahlung. S. 246.

Fischer, F. Zur Stromverdrängung in zylindrischen Leitern. S. 623.

Flechsig, W. Zur Kenntnis des lichtelektrischen Primärstromes in Kristallen. S. 372.

Flügge, J. und Ewald, W. Beitrag zur photographischen Photometrierung verschiedenfarbiger Lichtquellen. S. 325.

Geel, W. C. van. Intensitäten der Zeemankomponenten der Mehrfachlinien. S. 836.

Giebe, E. und Scheibe, A. Sichtbarmachung von hochfrequenten Longitudinalschwingungen piezoelektrischer Kristallstäbe. S. 335.

— — Eine einfache Methode zum qualitativen Nachweis der Piezoelektrizität von Kristallen. S. 760.

Güntherschulze, A. Versuch einer Theorie der Erscheinungen an der Kathode der Glimmentladung. S. 810.

Gyemant, A. Durchschlagsmechanismus feuchter Isolierflüssigkeiten. S. 789.

Gyulai, Z. Zum Absorptionsvorgang in lichtelektrisch leitenden NaCl-Kristallen. S. 251.

Haase, O. und Schmid, E. Über den Gleitwiderstand von Metallkristallen. S. 413.

Heckmann, Gustav. Bemerkung zur Gittertheorie der Piezoelektrizität. S. 646.

Heegner, Kurt. Über Systeme mit gestörter Superposition. S. 85.

Heisenberg, W. Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen. S. 879.

Hönl, H. und London, F. Über die Intensitäten der Bandenlinien. S. 803.

Holborn, L. und Otto, J. Über die Isothermen einiger Gase zwischen $+400^0$ und -183^0. S. 1.

Hund, F. Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel. S. 345.
— Atomtheoretische Deutung des Magnetismus der seltenen Erden. S. 855.
Iliin, Boris. Elektrische Theorie der Adsorption. S. 435.
Jordan, P. Zur Quantentheorie aperiodischer Vorgänge. II. Bemerkung über die Integration der Störungsgleichungen. S. 506.
— Bemerkungen zur Theorie der Atomstruktur. S. 563.
— Über das thermische Gleichgewicht zwischen Quantenatomen und Hohlraumstrahlung. S. 649.
— s. Born.
Käppler, Gerhard s. Weigert.
Kleine, Hans. Widerstandsänderungen eines Platin- und eines Eisendrahtes im Hochvakuum in Abhängigkeit von der Gasbeladung. S. 391.
Koernicke, Erich. Bestimmung der Dissoziationswärme von Quecksilbermolekülen aus den Bandenspektren des Quecksilberdampfes. S. 219.
Kordysch, L. Die Epstein-Sommerfeldsche Quantenregel. S. 214.
Krasnikow, A. s. Seljakow.
Kratzer, A. und Sudholt, Elis. Die Gesetzmäßigkeiten im Resonanzspektrum des Joddampfes und die Bestimmung des Trägheitsmoments. S. 144.
Kronig, R. de L. Über die Intensität der Mehrfachlinien und ihre Zeemankomponenten. II. S. 261.
Kuhn, W. Über die Gesamtstärke der von einem Zustande ausgehenden Absorptionslinien. S. 408.
Lanczos, Kornel. Stationäre Elektronenbahnen und die Methode der Eigenfunktionen. S. 128.
Landé, A. Lichtquanten und Kohärenz. S. 571.
Lange, Luise. Über den Zusammenhang zwischen dem dielektrischen Verhalten und den molekularen Assoziationen einiger Flüssigkeiten. S. 169.
Leontowicz, M. Über ein Gleichgewichtsprinzip von G. N. Lewis. S. 470.
Lewschin, W. L. Über die Schwingungen der unsymmetrischen Membranen. S. 155.
London, F. s. Hönl.
Lübeck, Gustav. Über den Stoß zwischen zwei mit konstanten Geschwindigkeiten geradlinig bewegten Körpern. S. 302.
Lundquist, Osvald. Über die $K\beta$-Linien in den Röntgenemissionsspektra der Elemente Phosphor und Kalium. S. 901.
Maneff, G. Über die Einwände von A. H. Bucherer und die Bemerkungen von K. Popoff zu meiner Arbeit: Die Gravitation und das Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung. S. 28.
Mark, H. und Tolksdorf, S. Über das Beugungsvermögen der Atome für Röntgenstrahlen. S. 681.
— und Szilard, L. Ein einfacher Versuch zur Auffindung eines selektiven Effektes bei der Zerstreuung von Röntgenstrahlen. S. 688.
Meggers, W. F. Multipletts im Spektrum des ionisierten Vanadiums. S. 509.
Merté, Willy. Über die Kaustik axialer Dingpunkte. S. 533.
Mie, Gustav. Bremsstrahlung und Comptonsche Streustrahlung. S. 33.
Nordheim, Lothar. Zur Frage der Polarisation des Streu- und Fluoreszenzlichtes. S. 729.
Otto, J. s. Holborn.
Oudt, F. W. Messung der Intensitätsverhältnisse von Dubletten von Alkalimetallen in der Hauptserie. S. 656.
— s. Beekman.
Phragmén, Gösta s. Westgren.
Pokrowski, G. I. s. Woronkoff.
Polanyi, M. und Sachs, G. Über elastische Hysteresis und innere Spannungen in gebogenen Steinsalzkristallen. S. 692.
— und Wigner, E. Bildung und Zerfall von Molekülen. S. 429.
Raman, C. V. Die Zerstreuung des Lichtes durch dielektrische Kugeln. S. 870.
Raschevsky, N. v. Der Thermionenеffekt vom Standpunkte der Phasenregel. S. 606.
Rasetti, F. s. Fermi.

Ray, Satyendra. Das erdelektrische Feld und sein vertikales Potentialgefälle. S. 48.
— Über den Mechanismus der lichtelektrischen Wirkung. S. 231.
— Bemerkung zu dem Reeveschen Versuch. S. 643.
Reichenbach, Hans. Planetenuhr und Einsteinsche Gleichzeitigkeit. S. 628.
Reichenbächer, Ernst. Die mechanischen Gleichungen im elektromagnetischen Felde. S. 916.
Reinicke, F. s. Zocher.
Sachs, G. s. Polanyi.
Salinger, H. Über die Lichtstrahlung im sphärischen Raum. S. 475.
Schaposchnikow, K. Über Zusammenstöße von Lichtquanten. S. 706.
— Zur Rotverschiebung der Spektrallinien. Bemerkung zur Arbeit von G. Maneff: „Die Gravitation und das Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung." S. 710.
Scheibe, A. s. Giebe.
Schmidt, E. s. Haase.
Schüler, H. und Wolf, K. L. Über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum. S. 42.
Schulz, H. Kalkspatlinsen und Polarisatoren. S. 183.
Seljakow, N. Berichtigung zur Arbeit von N. Seljakow, „Eine röntgenographische Methode zur Messung der absoluten Dimensionen einzelner Kristalle in Körpern von feinkristallinischem Bau." S. 648.
— und Krasnikow, A. Ein neues K_{β_1}-Dublett der Elemente Mn und Cr. S. 601.
—, Strutinski, L. und Krasnikow, A. Zur Frage nach der Struktur des Glases. S. 53.
Senftleben, Hermann. Über einige Eigenschaften des atomaren Wasserstoffs. S. 871.
Simon, Franz. Über die Nullpunktsentropie kondensierter Gase. S. 946.
Sirk, H. Die Druckabhängigkeit der atomaren Schwingungsfrequenzen bei elementaren Festkörpern. S. 894.
Smekal, Adolf. Zwei Beiträge zur Bose-Einsteinschen Statistik. S. 613.
Steinebach, Theodor. Über die Bestimmung der Elastizitäts- und Torsionskoeffizienten von Steinsalz und Sylvin bei tiefen Temperaturen. S. 664.
Steubing, W. Elektromagnetische Empfindlichkeit des Jodatoms (Intensitätsänderungen im Linienspektrum). S. 113.
Strutinski, L. s. Seljakow.
Sudholt, Elis. s. Kratzer.
Suhrmann, Rudolf. Rote Grenze und Austrittsarbeit lichtelektrischer Elektronen. S. 63.
Szilard, L. s. Mark.
Thirring, Hans. Bemerkung zur Arbeit Herrn Tomascheks über die Aberration. S. 153.
Titow, A. M. Die Reflexion des Lichtes an einem bewegten Spiegel nach der klassischen Elektrodynamik und nach der speziellen Relativitätstheorie. S. 306.
Tolksdorf, S. s. Mark.
Unsöld, Albrecht. Über die Abschirmungsdubletts der Bowen-Millikanschen Ultraviolettspektren. S. 843.
Weber, A. P. Über die Nichtexistenz der Clark-Duaneschen Sekundärspektren bei Verwendung fehlerloser Kristalle. S. 767.
Weigert, Fritz u. Käppler, Gerhard. Über polarisiertes Fluoreszenzlicht in Farbstofflösungen. S. 801.
Wentzel, Gregor. Zum Problem der relativistischen Feinstruktur. S. 849.
Westgren, Arne u. Phragmén, Gösta. Zum Kristallbau des Mangans. S. 777.
Westphal, Wilhelm. Das Gleichgewicht zwischen Strahlung und Materie. S. 557.
Wigner, E. s. Polanyi.
Wintner, Aurel. Störungstheorie und Perihelformel. S. 635.
Wolf, K. L. siehe Schüler.
Woronkoff, G. P. und Pokrowski, G. I. Über die Depolarisation des Lichtes bei diffuser Reflexion. S. 860.
Zocher, H. und Reinicke, F. Über die Entstehung des Glanzeindruckes. S. 12.